



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

외부전원식 음극방식을 이용한 해수 배관  
내면의 방식 효과에 관한 실험적 연구

An experimental study on the effect of the inner surface of seawater  
pipe using impressed current cathodic protection



指導教授 鄭 珍 阿

2018年 2月

韓國海洋大學校 大學院

機關시스템工學科

李 料 炯

本 論 文 을 李 科 炯 의 工 學 碩 士  
學 位 論 文 으 로 認 准 함 .



韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院  
機 關 시 스템 工 學 科

李 科 炯

# 목 차

목 차 .....	i
List of tables .....	iii
List of figures .....	iv
Abstract .....	vii

## 제 1 장 서론

1.1 연구 배경 및 목적 .....	1
1.2 연구내용 .....	2

## 제 2 장 이론적 배경

2.1 부식 이론 .....	3
2.1.1 부식의 정의 .....	3
2.1.2 부식의 원리 및 전극전위 .....	5
2.1.3 분극(Polarization) .....	11
2.2 해수의 일반적 특성 .....	17
2.2.1 해수의 화학적 조성 .....	17
2.2.2 해수의 온도 및 유속 .....	18
2.2.3 해수의 부식 특성 .....	19
2.3 갈바닉 부식 .....	23
2.3.1 갈바닉 부식의 일반적 특징 .....	23
2.3.2 면적의 영향 .....	25
2.4 해수 중 부식의 방지 .....	26
2.4.1 외부전원법 (Impressed current cathodic protection system) .....	28
2.4.2 희생양극법 (Sacrificial anode cathodic protection system) .....	30
2.4.3 외부전원법과 희생양극법의 비교 .....	33

### 제 3 장 실험 방법

3.1 전기화학적 분극 실험 .....	35
3.2 음극방식 실험 .....	37

### 제 4 장 실험결과

4.1 전기화학적 분극 실험 결과 .....	40
4.1.1 양분극 실험 결과 .....	40
4.1.2 음분극 실험 결과 .....	43
4.1.3 정전류 분극 실험 결과 .....	47
4.1.4 정전위 분극 실험 결과 .....	50
4.2 음극 방식 실험 결과 .....	53
4.2.1 Rod-Type 양극의 방식 전류 실험 결과 .....	53
4.2.2 Ribbon-Type 양극의 방식 전류 실험 결과 .....	55
4.2.3 Ribbon-Type 양극과 Rod-Type 양극의 결합 시 방식 전류 실험 결과 .....	62

### 제 5 장 결 론 .....

65

### 참고 문헌 .....

67

## List of Tables

Table 2.1	Standard electromotive force potentials .....	9
Table 2.2	Potential of reference electrodes compared with SHE .....	10
Table 2.3	Chemical composition of natural seawater .....	17
Table 2.4	Electric resistance of seawater .....	20
Table 2.5	Concentration of saturated dissolved oxygen of seawater .....	21
Table 2.6	Example of analysis of seawater quality .....	22
Table 2.7	Criterion for determine on the quality of sea water .....	22
Table 3.1	Symbol list of electrochemical polarization test .....	36



## List of Figures

Fig. 2.1 Cycle of corrosion and smelting .....	4
Fig. 2.2 Electrochemical model of corrosion in metal .....	5
Fig. 2.3 Anodic and cathodic reactions between steel and copper in sea water .....	6
Fig. 2.4 Summary diagram of Standard Hydrogen Electrode .....	10
Fig. 2.5 Typical diagram of Gibb' s free energy .....	12
Fig. 2.6 Schematic diagram of electric double layer .....	13
Fig. 2.7 Activation overvoltage tend to Tafel' s region .....	14
Fig. 2.8 Concentration polarization curve .....	16
Fig. 2.9 Combined polarization curve .....	16
Fig. 2.10 Influence of salt concentration and dissolved oxygen to corrosion rate of steel .....	21
Fig. 2.11 Galvanic series in sea water .....	24
Fig. 2.12 Pourbaix diagram for iron in seawater .....	27
Fig. 2.13 Polarization diagram of impressed current cathodic protection system .....	29
Fig. 2.14 Polarization diagram of sacrificial anode cathodic protection system .....	32
Fig. 3.1 Schematic diagram for electrochemical polarization test .....	35
Fig. 3.2 Product of specimen for electrochemical polarization test .....	36
Fig. 3.3 Drawing of cistern for cathodic protection test .....	38
Fig. 3.4 Picture of Rod-type and Ribbon-type MMO anode .....	39
Fig. 3.5 Picture of cathodic protection test .....	30

<b>Fig. 4.1</b> Variation of anodic polarization by different solution .....	41
<b>Fig. 4.2</b> Variation of anodic polarization by changed flow velocity in sea water .....	42
<b>Fig. 4.3</b> Variation of cathodic polarization by different solution .....	44
<b>Fig. 4.4</b> Variation of cathodic polarization by changed flow velocity in sea water .....	45
<b>Fig. 4.5</b> Variation of cathodic polarization by changed temperature in sea water .....	46
<b>Fig. 4.6</b> Variation of galvanostatic polarization by changed current in sea water .....	48
<b>Fig. 4.7</b> Variation of galvanostatic polarization by changed flow velocity in sea water .....	49
<b>Fig. 4.8</b> Variation of potentiostatic polarization by different solution .....	51
<b>Fig. 4.9</b> Variation of potentiostatic polarization by different flow velocity and temperature in sea water .....	52
<b>Fig. 4.10</b> Variation of current flow with Rod-type anode by potential differece in sea water .....	55
<b>Fig. 4.11</b> Galvanic corrosion and cathodic protection with Rod-type anode in sea water .....	56
<b>Fig. 4.12</b> Variation of cathodic protection current with Rod-type anode at galvanic corrosion environment in sea water .....	57
<b>Fig. 4.13</b> Variation of cathodic protection current by double Rod-type anode at galvanic corrosion environment in sea water .....	58
<b>Fig. 4.14</b> Variation of current flow with Ribbon-type anode at potential difference in sea water .....	60
<b>Fig. 4.15</b> Variation of current flow with Ribbon-type anode at galvanic corrosion environment in sea water .....	61



**Fig. 4.16** Cathodic protection current with Ribbon-type and Rod-type anode at galvanic corrosion environment in sea water ..... 63

**Fig. 4.17** Cathodic protection current by Ribbon-type and Rod-type anode including resistance at galvanic corrosion environment in sea water ..... 64



# An experimental study on the effect of the inner surface of seawater pipe using impressed current cathodic protection

Lee, Du Hyeong

Department of Marine System Engineering  
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

## Abstract

In these days with the development of science and technology, shipbuilding and marine industries are growing rapidly. Ships, offshore plants, and nuclear power plants use seawater as cooling water for operation. However, there are two problems of using seawater as cooling water, corrosion of cooling water pipes and inhabitation of marine organism. Many problems and accidents have been reported related to the attachment of marine organism and corrosion of the inner surface of cooling water pipes of ships and offshore structures. In recent years, the inside of the seawater pipe is treated with polyethylene. But the price is expensive so that it is not yet commercialized on a general ship.

The inner surface of the seawater pipe is subjected to rapid scale deposition and corrosion. The corrosion caused seawater leaking from each part of the pipe. Without anti corrosion technique are applied for the sea water pipe, continuous repairs and exchanges are necessary. Therefore, it is necessary to prevent the corrosion of the inner surface of the pipe and to control the adhesion of the marine organism by an environmentally friendly method.

This study investigated the corrosion in sea water environment and conducted electrochemical polarization experiment to analyze corrosion characteristics according to environment. And also investigate the optimal conditions for the internal piping system by applying the impressed current cathodic protection to the inside of the piping.

The results of these experiments obtained were as follows;

1. As a result of the anodic polarization test, the protection current was increased by salinity, flow rate and the temperature of the exposure environment increased. And the optimum protection potential measured from -1200 to -1400 mV/SSCE.

2. As a result of the using the rod-type anode, it was confirmed that as the protection current increases, the reaching distance of the protection current increases and the protection potential decreases. In case of Ribbon-type anode, it was confirmed that the protection current reaches only the section where the anode is installed.

3. When different metals such as copper alloy or STS304 are connected, a galvanic current is generated and galvanic corrosion occurs. However, galvanic corrosion could be prevented by setting the protection potential below -900 mV/SSCE of ICCP. In order to protect the inner surface of the sea water pipe, the potentiostatic method rather than the galvanostatic method is suitable, and it is effective to adjust the potential to -1200 mV/SSCE.

4. It is considered that further experiments are required for optimum conditions depending on the environment, because the protection conditions vary depending on the diameter, shape, and flow rate of the pipe.

# 외부전원식 음극방식을 이용한 해수 배관 내면의 방식 효과에 관한 실험적 연구

이두형

한국해양대학교 대학원 기관시스템공학부

## 초록

최근 과학과 기술의 발달로 조선 및 해양 관련 산업은 급속한 성장을 거듭하고 있다. 이에 따라 선박, 해양구조물을 포함한 해양 관련 시설물 등은 점점 대형화, 고부가가치화 되고 있을 뿐만 아니라 장 수명화가 요구되고 있다. 선박, 해양플랜트, 원자력 발전소 등의 설비는 운항 및 가동을 하기 위해 해수를 냉각수로 사용하고 있다. 바다는 무한한 자원을 냉각수로 활용함에 있어 냉각수 배관의 부식과 해양생물의 서식이라는 두 가지 문제점이 동반된다. 선박 및 해양 구조물에서 냉각수 배관 내면의 부식 및 해양 생성물의 부착과 관련되어 많은 문제점 및 사고들이 보고되고 있다. 최근에는 해수배관 내부를 폴리에틸렌(polyethylene)으로 표면처리를 하는 경우도 있지만, 치수가 커지고 가격이 고가이므로 일반 선박에서는 아직 상용화되지 못하고 있는 것이 현실이다.

해수 배관의 내면은 스케일(scale)의 침착과 부식이 급격히 진행된다. 부식으로 인하여 파이프의 각 부에서 해수가 누수 되기도 한다. 선박 내 해수 배관의 근본적인 방지조치를 취하지 않는 이상, 이러한 배관의 부식과공 문제는 반복적으로 발생하게 된다. 따라서 배관 내면의 부식을 예방함과 동시에 친환경적인 방법으로 해양 생성물의 부착을 억제하기 위한 연구개발이 필요한 상황이다.

본 연구에서는 해수 환경에서 배관 금속의 부식 및 방식특성을 확인하기 위하여, 부식 환경에 따른 전기화학적 분극 실험을 수행하였다. 또한 외부전원식 음극방식 방법을 배관 내면에 적용하여 배관 내부의 방식을 위한 최적의 조건에 대하여 고찰하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 양극분극실험결과 청수보다는 해수환경에서 부식전류밀도가 100배이상 높게 증가되었고, 유속이 빠를수록 부식전위가 높아지는 경향을 확인할 수 있었다. 음극분극실험결과 청수보다 해수환경에서 부식전위가 약 100 mV 낮았으며, 음극전류밀도가 100배이상 높게 측정되었다. 또한 유속이 빠를수록 전류밀도가 약 3배 이상 높게 측정되었다. 용존산소에 의한 한계확산전류밀도에 해당하는 최적 방식전위구간은 -1200 ~ -1400 mV로 측정되었다.

2. 정전류음극분극실험결과 공급전류량이 증가할수록 방식전위가 낮아지는 경향을 확인하였고, 최적방식전위구간까지 방식하기 위해서는 약 2~5 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도가 필요한 것을 확인하였다. 또한 유속이 증가 할 경우 방식전위가 높아지는 것을 확인할수 있었다. 정전위음극분극실험결과 염도 및 유속이 증가할수록, 노출환경의 온도가 높아질수록 방식전류가 증가하였다.

3. Rod-type 양극에 의해 방식한 결과 방식전류가 증가할수록 방식전류의 도달거리가 증가하고, 방식전위가 낮아지는 경향을 확인할 수 있었다. Ribbon-type 양극의 경우에도 양극이 설치된 구간까지만 방식 전류가 도달되는 것을 확인 할 수 있었다.

4. 동(Copper alloy) 및 스테인리스 스틸(STS304) 등 이종금속이 연결된 경우에는 갈바닉전류가 발생하여 활성금속에서 부식이 촉진되는 갈바닉부식이 발생하였다. 그러나 -900mV/SSCE 이하로 방식함으로써 갈바닉부식 문제를 해결할 수 있었다. 해수 배관을 방식하기 위해서는 정전류 방식보다는 정전위 방식 방법이 적합하며, 방식전위를 -1200mV/SSCE 이하로 조절하는 것이 방식에 효과적이다.

5. 해수 배관 내면을 방식하는 경우에는 배관의 직경, 형상, 유속 등에 따라 방식 조건이 달라지기 때문에, 각 환경에 따라 최적의 방식 조건을 위한 추가 실험이 필요하다고 사료된다.

# 제 1 장 서론

## 1.1 연구 배경 및 목적

최근 과학과 기술의 발달로 조선 및 해양 관련 산업은 급속한 성장을 거듭하고 있다. 이에 따라 선박, 해양구조물을 포함한 해양 관련 시설물 등은 점점 대형화, 고부가가치화 되고 있을 뿐만 아니라 장 수명화가 요구되고 있다. 선박, 해양플랜트, 원자력 발전소 등의 설비는 운항 및 가동을 하기 위해 해수를 냉각수로 사용하고 있다. 바다는 무한한 자원을 냉각수로 활용함에 있어 냉각수 배관의 부식과 해양생물의 서식이라는 두 가지 문제점이 동반된다. 원자력 발전소에 이러한 문제가 발생한 경우, 수리를 위해서 발전 시스템을 중단해야 한다. 발전 시스템 가동이 중단되는 경우에는 과도한 증기압력의 상승으로 인한 폭발 등의 사고 위험이 있다. 더불어 발전 중단으로 인한 전력공급 차질이 발생하게 되고, 시스템 재가동을 위해 많은 시간과 노력이 요구되는 등 사회적, 경제적 손실을 증가시키고 있다<sup>[1]</sup>. 1998년 울진원전 1호기에서 냉각해수계통 배관 누수로 인하여 발전기를 수동정지하는 사고가 발생하였다. 2012년 12월 한빛원전 1호기에서, 2013년 6월에는 월성원전 4호기에서 해수 배관에 구멍이 발생하여 해수가 유출되는 사고가 발생하였다. 또한 2004년 일본의 미하마 원전 3호기에서는 배관이 파단되어 4명이 사망하고 5명이 중경상을 입는 큰 사고가 발생하기도 하였다<sup>[2]</sup>. 뿐만 아니라, 선박 및 해양 구조물에서도 냉각수 배관 내면의 부식 및 해양 생성물의 부착과 관련되어 많은 문제점 및 사고들이 보고되고 있다<sup>[3]</sup>. 이처럼 해수 배관이 부식에 취약한 이유는 해수에는 부식성이 강한 할로젠족인  $\text{Cl}^-$  이온이 함유된 염분( $\text{NaCl}$ )이 포함된 해수가 최대 3 m/s의 유속으로 유동하며,  $2 \text{ kgf/cm}^2 \sim 3 \text{ kgf/cm}^2$ 의 수압을 받고 있으므로 가혹한 부식 환경에 노출되어 있기 때문이다. 최근에는 해수배관 내부를 폴리에틸렌(polyethylene)으로 표면처리를 하는 경우도 있지만, 치수가 커지고 가격이 고가이므로 일반 선박에서는 아직 상용화되지 못하고 있는 것이 현실이다<sup>[4]</sup>.

해수 배관의 내면은 스케일(scale)의 침착과 부식이 급격히 진행된다. 침착된 스케일은 화공약품에 의해 제거할 수 있지만, 부식은 선박의 수명주기 훨씬 이

전부터 진행되기 시작하여 파이프의 각 부에서 해수가 누수 되기도 한다. 이 경우 운항중인 선박은 클램핑(clamping)이나 밴딩(banding)과 같은 임시조치를 취한 후, 정박이나 도크 수리중 파이프를 교환한다. 그러나 선박 내 해수 배관의 근본적인 방지조치를 취하지 않는 이상, 이러한 배관의 부식과공 문제는 반복적으로 발생하게 된다<sup>[5-13]</sup>. 그럼에도 불구하고, 해수 배관 내면의 부식 문제를 해결하기 위한 연구는 미미한 실정이다. 따라서 배관 내면의 부식을 예방함과 동시에 친환경적인 방법으로 해양 생성물의 부착을 억제하기 위한 연구개발이 필요한 상황이다.

본 연구에서는 해수 환경에서 배관 금속의 부식 및 방식특성을 확인하기 위하여, 부식 환경에 따른 전기화학적 분극 실험을 수행하였다. 또한 외부전원식 음극방식 방법을 배관 내면에 적용하여 배관 내부의 방식을 위한 최적의 조건에 대하여 고찰하는 것이 본 연구의 목적이다.

## 1.2 연구 내용

본 논문의 구성 및 주된 내용은 다음과 같다.

제 1장은 서론으로서 본 연구의 배경, 목적 그리고 연구 내용에 대하여 기술하였다.

제 2장은 본 연구와 관련된 부식 이론, 해수의 일반적 특성, 갈바닉 부식, 해수 중의 부식 의 방지, 부식의 진단 및 시험법에 대하여 기술하였다.

제 3장은 배관의 부식 및 방식 특성을 확인하기 위한 실험 방법에 대해 기술하였다. 실험은 크게 전기화학적 분극 실험과 음극방식 실험으로 나누어 진행하였다.

제 4장은 전기화학적 분극 실험과 음극방식 실험 결과를 분석하였다. 더불어 불용성 양극에 방식전류를 인가할 경우 공급전압 및 방식전류의 변화에 따른 방식전위의 변화, 불용성 양극과의 거리에 따른 방식전위의 변화를 측정하여 배관 내면의 방식을 위한 최적의 조건에 대하여 고찰하였다.

제 5장은 본 연구에서 얻어진 주요 결과들을 총괄 정리 하였다.

## 제 2 장 이론적 배경

### 2.1 부식 이론

#### 2.1.1 부식의 정의

부식이란 금속이나 합금이 전기화학적 반응에 의해 금속이온으로 용해되는 현상을 말한다. Fig. 2.1 에서와 같이 대부분의 금속은 자연에서 산소와 결합된 산화물 혹은 황과 결합된 황화물 등의 형태로 존재하고 있다. 이러한 광물은 제련 공정을 통하여 분리환원 시키면 유용한 금속상태를 얻을 수 있다. 제련 과정 중에는 많은 에너지가 투입되어 금속은 높은 에너지를 갖게 된다. 철의 경우, 산화물( $\text{FeO}$ )을 1몰 환원하는데 필요한 자유에너지의 변화는 54.6 kcal 정도이다. 알루미늄 산화물( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )은 이보다 훨씬 큰 377.6 kcal 이다. 제련을 통하여 얻어진 금속은 형강, 판재와 같은 상품으로 가공된다. 환원된 고에너지 상태의 금속이 자연환경에 노출 되면 원래의 에너지가 낮은 안정한 상태, 즉, 산화물이나 황화물로 돌아가려는 경향이 있다<sup>[3]</sup>. 이처럼 높은 에너지의 금속이 부식 환경에 노출되어 있을 때 서로의 에너지차로 인해 부식전지를 형성하게 되고 화학적 활성화에너지장벽을 넘어 고에너지인 금속에서 저에너지인 부식상태로 변화하면서 에너지를 방출하는데 이러한 과정을 부식이라고 한다<sup>[14]</sup>. 상기된 부식과정이 전기화학적 반응에 의해 발생되는데 있어 Fig. 2.2와 같이 금속이 부식 환경에서 전기적 양극(Anode)과 음극(Cathode)이 존재하여 마이크로(Micro) 또는 매크로(Macro) 전지(Cell)를 형성해야 하고 이 양극과 음극사이에는 전자의 이동에 필요한 전기적 연결이 된 상태에서 이온의 이동이 가능한 전해질(Electrolyte)의 환경에 있어야 한다<sup>[15]</sup>.

여기서 양극이란 상대적인 고 에너지를 가진 상태로 해당 이온이 용출되는 산화과정이 발생하여 부식생성물을 형성하는 이온화 경향이 큰 금속 즉, 부식이 쉽게 발생하는 금속을 뜻하며, 음극이란 이온용출과정에서 발생하는 전자를 소모 하여 환원하는 금속으로서 상대적으로 양극에 비해 낮은 에너지를 가지고 이온화



경향이 적은, 즉 부식이 쉽게 일어나지 않는 금속을 말한다. 이러한 과정의 연속으로 양극과 음극사이의 에너지차가 줄어들게 되고 음극과 양극의 반응이 평형에 도달하여 안정된 상태가 되며 이는 양극과 음극의 반응속도가 줄어들게 됨을 의미한다.



Fig. 2.1 Cycle of corrosion and smelting<sup>[16]</sup>

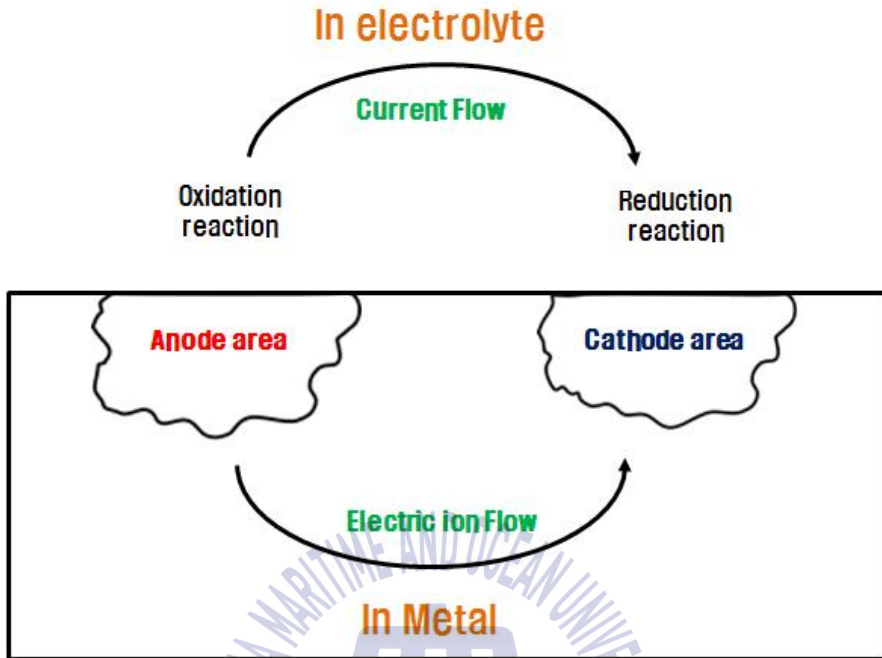


Fig. 2.2 Electrochemical model of corrosion in metal<sup>[17]</sup>

### 2.1.2 부식의 원리 및 전극전위

부식은 전해질 환경의 금속이 전기적 연결이 된 상태에서 전자와 이온을 방출하고 결합하여 발생하는 현상이다. 이러한 금속표면에서 일어나는 반응들은 전기 화학적(Electrochemical)으로 전자와 이온의 결합식으로 표현될 수 있다. 하지만 서두에서와 같이 금속이란 제련 및 정련의 과정을 통해 에너지의 상승을 겪었으며, 반대로 부식의 산화, 환원반응이 일어나는 또 다른 에너지의 변화과정이다. 따라서 금속표면에서의 전자의 활동도와 에너지의 상태와 변화에 대해서는 열역학(Thermodynamics)을 통해서 정의된다. 즉, 에너지의 변화를 통하여 우리는 산화반응을 이끄는 구동력(Driving force)을 알 수 있고 자발적 반응에 대한 정보를 얻을 수 있다<sup>[18]</sup>.

Fig. 2.3은 Fe-Cu가 전기적으로 연결되고 전해질 수용액 환경에 있는 이중 금속전지(Galvanic cell)를 나타낸다. 이 갈바닉 전지는 화학적 에너지를 전기적 에너지로 변환시킨다. 즉, 전해액 내에서 전류는 양이온 또는 음이온에 의해 운반되고 그 이온의 이동성과 전기전하에 따라 변화한다.

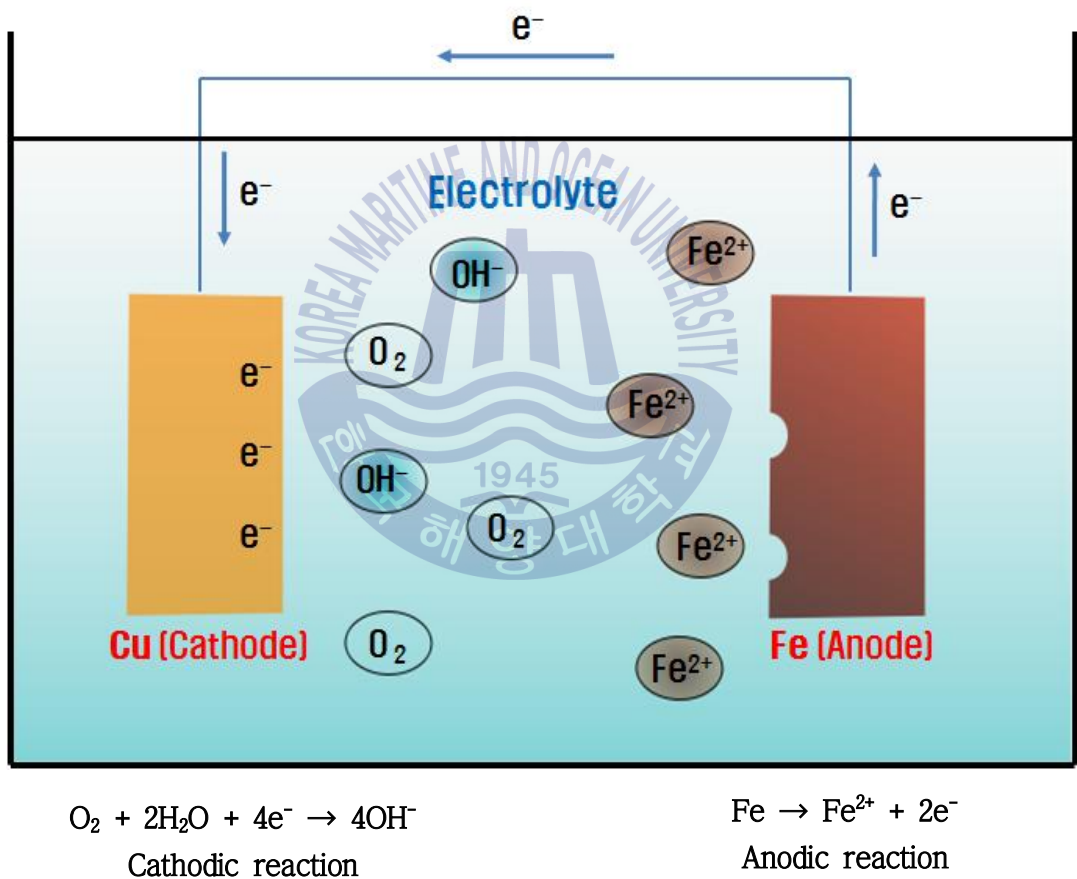
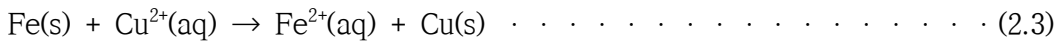


Fig. 2.3 Anodic and cathodic reactions between steel and copper in sea water<sup>[15]</sup>

이 전지에서 각 금속의 과정을 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



위의 전체적인 반응을 간단한 이온의 형태로 요약하면 아래와 같다.



상기 반응에서 Fe는 산화반응을 통하여 전자를 잃고 Fe<sup>2+</sup>이온을 내놓았고 반대로 Cu측에서는 Cu<sup>2+</sup>이온이 Fe측에서 나온 전자를 받아 Cu로 환원되는 과정을 나타내었다. 이러한 반응을 반전지반응(Half cell reaction)이라 하고, 이와 같은 두 금속 각각의 전위를 반전지전위(Half cell potential)라 한다. 이는 다음의 식을 통하여 열역학적 자유에너지의 변화(ΔG)와 전기화학적 전위(E)와의 관계를 나타낼 수 있다.

$$\Delta G = -nFE \dots \dots \dots (2.4)$$

n : 반응 중에 교환된 전자의 수

F : 파라데이 상수(96,500 Coulomb/equiv.)

각각의 반전지금속의 평형전위가 구해질 수 있지만, 각 전극의 평형전위의 절대값을 잴 수는 없다. 각 전극은 전해질 용액을 기준으로 할 때 그보다 높거나 낮은 어떤 전위값을 가지지만 그 전해질과의 차이를 잴 수 없는 것이다. 그 이유는 전위차를 재기 위해서는 항상 측정장치로 부터 도선을 각 부분에 접촉시켜야 하는데, 용액에 도선을 접촉시킬 때 또 하나의 전극이 이루어지며, 이 전극과 전해질과의 사이에도 전위차이가 생기기 때문이다. 그러므로 측정이 되는 것은 항상 두 전극 사이의 차이일 뿐이다. 그렇기 때문에 공통적인 전위 기준이 될 수 있는 기준전극(Reference electrode)이 전위측정 및 표시에 사용된다. 수소의 압력이 대기압(1 bar)이고 용액 수소 이온의 활동도가 1일 때 이 전극을 표준 수소 전극(Standard hydrogen electrode, SHE)이라 하고 이 전위를 모든 온도에서 0 V/SHE로 정하였다. 이로서 순금속에 대한 표준상태(25°C, 1기압)에서의 표준전극전

위를 표시한 기전력 계열이 **Table 2.1**이다.

**Fig. 2.4**와 같이 백금(Pt)에 전자를 인가하여 수용액( $H_2O$ ) 중의  $H^+$ 이온을  $H_2$ 로 환원시켜 사용하는 표준수소전극은 가스의 압력을 일정하게 유지하기 위해 정밀한 주의가 요하므로 통상 실험실용으로 사용되며, 표준수소전극 외에 포화 황산동 전극(Copper-copper sulphate electrode : CSE), 포화칼로멜 전극(Saturated calomel electrode : SCE), 포화 염화은 전극(Saturated silver-silver chloride electrode : SSCE) 등의 기준전극들이 사용되고 있으며, 이 외에도 다른 전극들이 개발되어 있다<sup>[18]</sup>. 다른 전극의 전위도 표준수소전극을 이용하여 구한 값을 사용할 수 있다. 또한 기준 전극간의 전위 비교값은 **Table 2.2**와 같다.



Table 2.1 Standard electromotive force potentials<sup>[18]</sup>

	Reaction	Standard potential, $e^0$ (volts vs. SHE)	
Noble	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1.498	
	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1.358	
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O(pH0)$	+1.229	
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	+1.118	
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-(pH7)a$	+0.957	
	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0.82	
	$Hg_2^{2+} + 2e^- = Cu$	+0.799	
	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0.771	
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-(pH14)$	+0.401	
	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0.342	
	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0.15	
	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000	
	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0.126	
	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0.138	
	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0.250	
	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	-0.277	
	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0.403	
	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-(pH7)$	-0.413	
	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.447	
	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	-0.744	
	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.762	
	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-(pH14)$	-0.828	
	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1.662	
	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2.372	
	$Na^+ + e^- = Na$	-2.71	
	Active	$K^+ + e^- = K$	-2.931

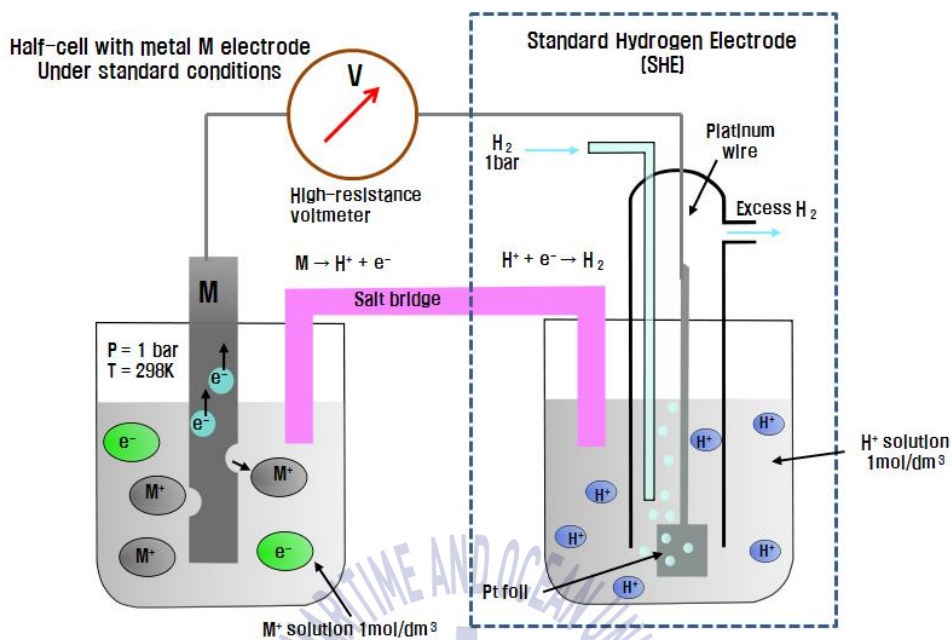


Fig. 2.4 Summary diagram of Standard Hydrogen Electrode<sup>[18]</sup>

Table 2.2 Potential of reference electrodes compared with SHE<sup>[19]</sup>

Type of electrode	E(V vs. SHE)
Saturated calomel electrode(SCE) Hg [Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] sat KCl	0.241
1M calomel electrode : Hg [Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] 1N KCl	0.280 ~ 0.283
0.1M calomel electrode : Hg [Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] 0.1N KCl	0.333
Mercurous sulfate electrode : Hg [Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)	0.615
Silver/Silver chloride electrode : (SSCE) Ag [AgCl] HCl (aq)	0.222
Mercuric oxide electrode : Hg [HgO] KOH(aq)	0.098
Copper/copper sulphate electrode (SCE) Cu [CuSO <sub>4</sub> ] sat. 5H <sub>2</sub> O	0.316

### 2.1.3 분극(Polarization)

평형상태의 전극의 전위와 에너지 상태가 전자와 이온의 이동, 즉 에너지 가감에 따라 변하게 되는 것을 분극(Polarization)이라 한다. 즉, 분극( $\eta$ )은 평형반전지 전위( $e^0$ )로부터의 변화된 전극전위인 분극전위( $E$ )간의 전위변화( $E - e^0$ )를 의미한다. 이는 같은 의미로서 과전압(Overvoltage, Overpotential)이라는 용어로 쓰이기도 한다. 이 분극이 발생하는 이유는 반응속도의 차이 때문이다. 전해질 환경과 재료의 성질에 따라 반응속도에 영향을 받을 수 있기 때문인데, 그 요인에 따라 활성화 분극, 농도분극, 저항분극 등으로 분류되며 그 관계식은 식(2.5)과 같다.

$$\eta_{(total)} = \eta_{act}(\text{활성화분극}) + \eta_{conc}(\text{농도분극}) + iR(\text{저항분극}) \dots \dots \dots (2.5)$$

#### 1) 활성화 분극

식 (2.4)  $E = -\frac{\Delta G}{nF}$ 의 관계식에서  $\Delta G$ 가 + (positive)인 경우에는 전극에서 금속의 환원반응이 일어나고, 반대로  $\Delta G$ 가 - (negative)인 경우에는 자발적인 반응으로서 산화반응이 일어나게 된다. 따라서  $\Delta G < 0$ 인 자발적인 반응이 일어나기 위해선 Fig. 2.5처럼 어느점 이상의 에너지장벽을 넘어야 한다. 활성화분극(Activation polarization)이란 이와 같이 반전지반응의 이온화 과정에서 활성화 에너지의 단계(장벽) 때문에 반응속도가 달라짐으로서 발생하는 분극 형태이다.

Fig. 2.6과 같이 수용성 전해액의 환경에서 전도성 금속의 표면에 비대칭성을 가지고 H원자는 +, O원자는 -극성을 띠는 H<sub>2</sub>O분자가 가까이 하게 되면 방위성 용매층을 형성하게 된다. 이 용매층은 용액 내로부터 이온들이 가까이 오는 것을 저지하게 되고 대전된 이온들 또한 극성의 물분자를 끌어당기게 되어 이온들이 전도성 금속 표면으로부터 더욱 단절된다. (+)로 대전된 양이온들이 (-)로 대전된 금속 표면에 가장 가까운 거리에 있는 면(Plane)을 외부헬름홀츠면(Outer Helmholtz plane)이라 하며, 마치 전기공학에서의 축전기(Capacitor)과 같이 (+)와 (-)의 경계 조직층을 전기적 이중층(Electrical double layer)라 한다<sup>[20]</sup>. 이와 같이 발생하는 복합적인 경계면들로서 형성된 전기장이 전자의 이동으로 반응이 일어



나는 것을 억제하게 되고 이것이 반응속도를 지배하는 것이다.

활성화 분극과 전류밀도  $i_a$  또는  $i_c$ 로 표시되는 반응속도 사이의 관계는 다음과 같다.

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_o} \dots \dots \dots (2.6)$$

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{i_o}{i_c} \dots \dots \dots (2.7)$$

여기서  $\eta_a$ 는 전자가 금속표면으로부터 제거되는 산화반응과 같이 전위가 (+) 방향으로 변하는 양극분극(과전압)을 뜻하고,  $\eta_c$ 는 전자가 금속 표면으로 공급되어-방향으로 변하는 음극분극(과전압)을 뜻한다.  $\beta_a$ 와  $\beta_c$ 는 각각 반전지반응에 대한 타펠상수(Tafel constant)라 하며 이는 분극과 전류밀도의 관계 즉 반응속도를 나타내는 지표라 할 수 있다. 양극분극에서의  $\beta_a$ 은 +값,  $\beta_c$ 은 -값을 나타낸다. Fig. 2.7은 이와같은 타펠거동을 보여주는 수소(H<sub>2</sub>)의 활성화 과전압을 나타내고 있다. 여기서  $\eta_a = \eta_c = 0$  일 경우  $i_a = i_c = i_o$ 인 상태가 된다. 이때의  $i_{o, H_2/H^+}$  값을 교환전류밀도라 하여 산화 및 환원반응의 속도가 같아 전체적인 반응이 없는 점이다.

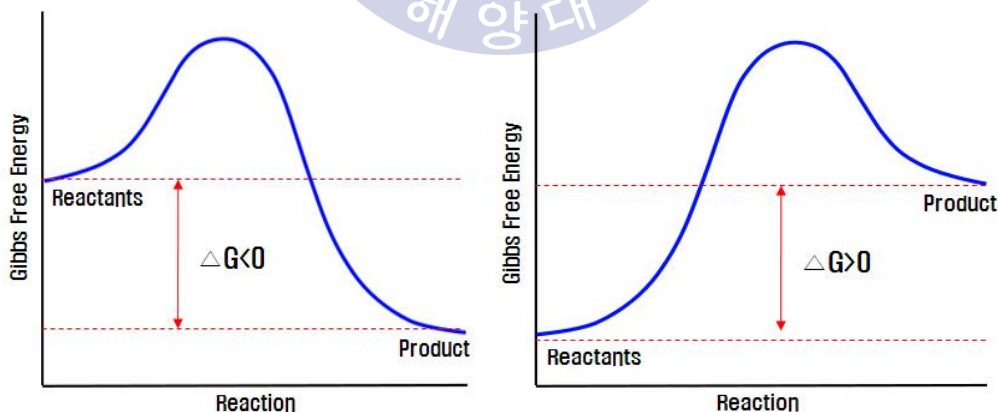


Fig. 2.5 Typical diagram of Gibbs free energy<sup>[18]</sup>

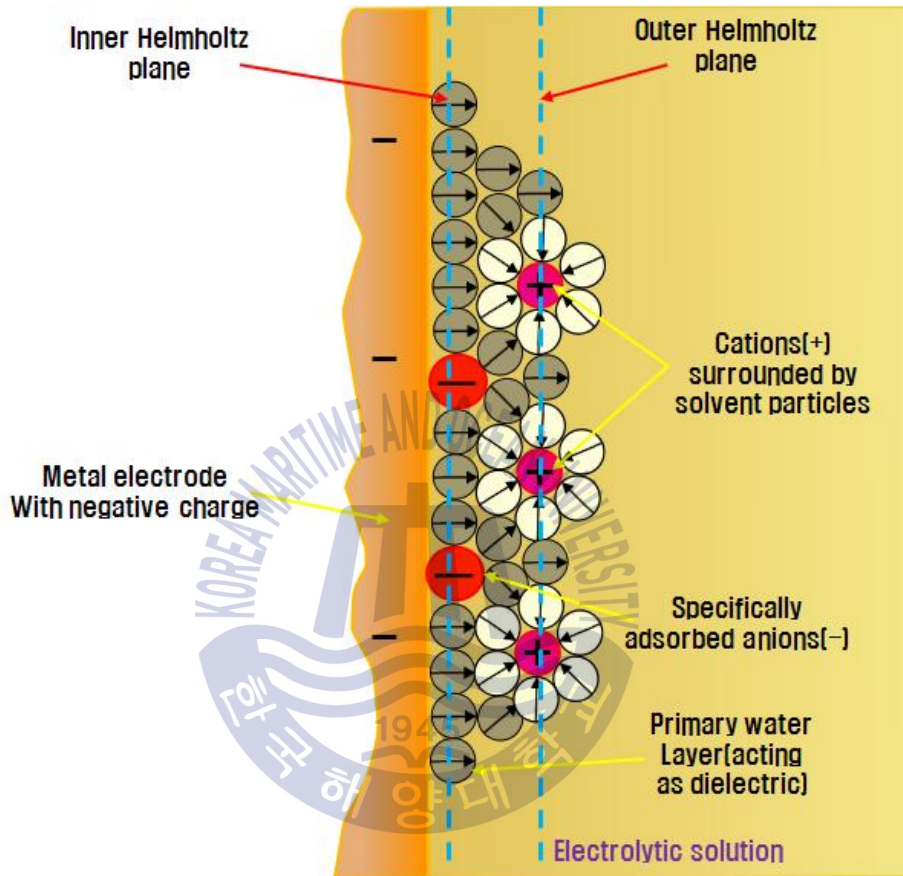


Fig. 2.6 Schematic diagram of electric double layer<sup>[18]</sup>

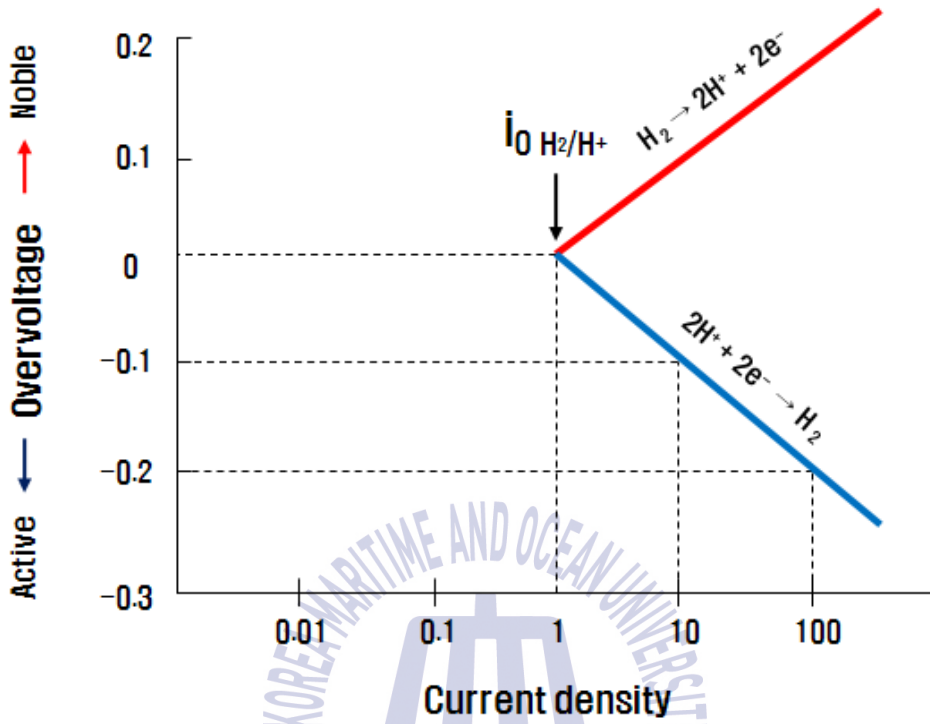


Fig. 2.7 Activation overvoltage tend to Tafel's region<sup>[18]</sup>

## 2) 농도분극(Concentration polarization)

농도분극이란 전해액에서의 확산에 의해서 지배되는 전기화학적 반응으로서 전극표면과 전해액 내부에서의 농도차이에 의해서 발생하는 분극이다. 음극에서 환원속도가 빠른 경우에 전극표면에 인접한 영역의 이온은 빨리 소모되어 없어지게 되고 전해액보다 상대적으로 전극의 이온이 적게 된다. 그리고 이온의 농도 즉 전극 표면으로 확산되는 속도에 따라 달라지게 되는데, 어느 정도 이상으로 환원속도가 증가되면 더 이상 확산속도가 높아져도 더 이상 환원을 시킬 수 없는 최대한계속도에 다다르게 되는데 이를 한계확산전류밀도(Limiting diffusion current density,  $i_L$ )이라 하고 다음과 같이 나타낸다.

$$i_L = \frac{nFD C_o}{\delta_N} \dots \dots \dots (2.8)$$

- $i_L$  : 한계 확산전류밀도( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )      -  $D$  : 반응이온의 확산계수( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )
- $C_o$  : 내부용액의 이온농도( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )      -  $\delta_N$  : Nernst 확산경계층의 두께( $\text{cm}$ )
- $n$  : 반응에 관계된 전자 수(number)      -  $F$  : 패라데이 상수(96,500 Coulomb)

이 식에서 한계 확산전류밀도는 확산계수, 용액내 반응이온의 농도, 확산층의 두께의 함수임을 알 수 있다. 교반이 없을 경우 확산층의 두께는 대략 0.1mm이다.

### 3) 저항분극(Combined polarization)

저항분극이란 전극 주위의 전해액 또는 전극표면상의 산화피막 또는 부동태에 의해 발생하는 저항으로 전위가 감소되는 것을 뜻한다. 산화피막 또는 부동태의 경우 Ti, Cr 등의 성분이 함유된 철강에서 발생하는 경우이고, 통상 전해액에 의한 IR-Drop이 저항분극의 대부분을 차지한다. 길이가  $l$ , 전기전도도가  $k$ , 단면적이  $S\text{cm}^2$ 인 전해액의 저항  $R$ 을  $l/kS$  ohms라 나타내면 전해액의 IR-Drop은  $I * l/kS$  인데 여기서  $I/S$  값은 전류밀도( $i$ ) 이므로 IR-Drop은  $il/k$ 로 나타낼 수 있다. 통상 해수의 경우 전도도  $k=0.05 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 인데, 전류밀도가  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 일 때에는  $2 \text{ cm}$ 의 간격에서도 약 4 mV의 차이의 IR-Drop이 발생하게 된다. 그렇기 때문에 정밀한 전위측정을 위해 기준전극에 Luggin probe를 통하여 IR-Drop 최소화하며, 부식 및 방식의 판단기준에서도 IR-Drop에 대한 영향을 고려한다.

### 4) 결합분극(Combined polarization)

혼합분극은 낮은 반응속도에서는 활성화분극을 띄고, 높은 반응속도에서는 농도분극을 띄는 형태로서 농도분극과 같이 음분극에서만 발생하는 분극현상이다. 농도분극이 음극표면에서만 발생하는 이유는 양극표면에서 산화되기 위한 금속 원자의 공급은 거의 제한받지 않기 때문이다.

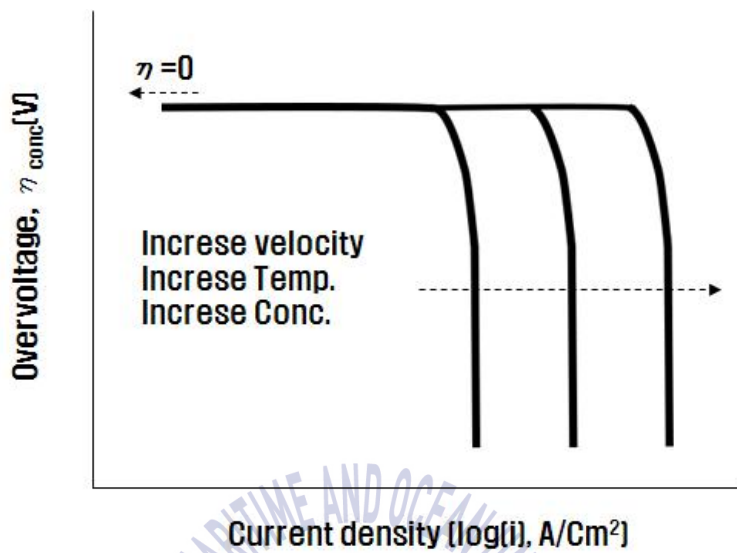


Fig. 2.8 Concentration polarization curve<sup>[17]</sup>

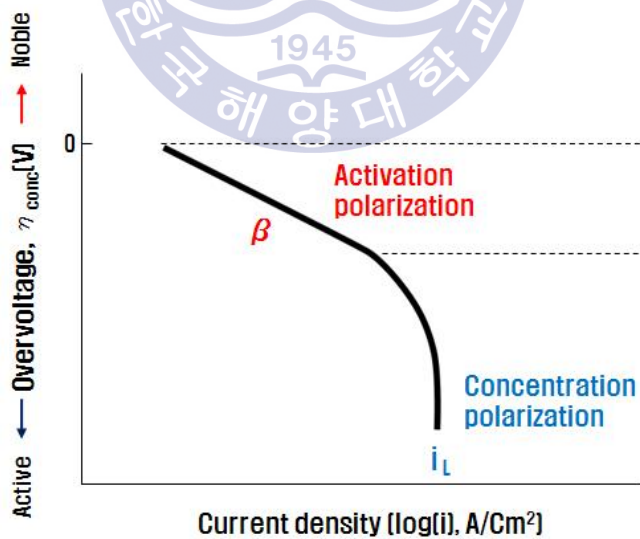


Fig. 2.9 Combined polarization curve<sup>[15]</sup>

## 2.2 해수의 일반적 특성

### 2.2.1 해수의 화학적 조성

해수는 주로 11개의 주요원소로 구성되어 있다고 알려져 있으며, 그 외에도 대단히 적은 농도 (1 ppm 이하)의 성분들이 많이 존재한다. 해수 중에 용해되어 있는 물질의 약 99.9 %를 차지하는 주요 구성 원소는 Table 2.3에 나타낸 것과 같이  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  이온을 포함하여 11개의 성분들이다. 이들 주요 성분들은 대부분 수화된 자유이온의 형태로 존재하며 금속부식의 어떤 원인이 있을 때 이 반응에 동참하게 된다. 또한, 해양 표면은 대기와 직접 접촉하고 있기 때문에, 대기 중의 기체가 자유롭게 드나들 수 있다. 이러한 기체 중에 가장 중요한 용존 기체는 산소이다. 일반적으로 용존산소의 양은 해수 1000 ml 당 0 ml 에서부터 9 ml 까지 변화한다. 해양에서는 그 표면을 통한개체물질의 교환과 식물작용 등으로 인해 산소가 어느정도 포화상태에 있다. 또한 수중에 존재하는 용해산소의 함량은 수심에 따라 차이가 있고, 표면수와 기포의 혼합 및 광합성 작용에 의한 산소의 함량 증가로 해수표면에서 용존산소의 함량이 최대값을 갖는다.

Table 2.3 Chemical composition of natural seawater<sup>[15]</sup>

Cations (+Ion)	Symbol	Free-ion(%)	Weight ratio of main ingredients
Sodium	$Na^+$	99	30.62
Magnesium	$Mg^{2+}$	87	3.68
Calcium	$Ca^{2+}$	91	1.18
Potassium	$K^+$	99	1.10
Strontium	$Sr^{2+}$	90	0.02
Anions(-Ion)	Symbol	Free-ion(%)	Weight ratio of main ingredients
Chloride	$Cl^-$	100	55.07
Sulfate	$SO_4^{2-}$	50	7.72
Bicarbonate	$HCO_3^-$	67	0.70
Bromide	$Br^-$	100※	0.19
Borate	$H^2BO_3^-$	10※	0.01
Fluoride	$F^-$	100※	0.01

※Estimated

## 2.2.2 해수의 온도 및 유속

일반적으로 해수의 온도는 태양의 광열을 흡수하는 정도에 따라 주유하게 달라진다. 또한 해수는 태양열 이외에도 표면해류, 용승류 등의 영향을 받으므로 해수의 온도 분포와 변화는 복잡하다. 해수수온에는 수평적 분포와 수직적 분포의 두 가지 형태가 있다. 수평적 분포는 고위도지방이 저온이고 저위도 지방이 고온인 것이 원칙으로 알려져 있다. 최대의 수온은 홍해(34.4 ℃)와 걸프만(35.6 ℃)에서 나타나고, 적도 부근은 27~28 ℃, 남극과 북극은 0~2 ℃ 정도이다. 수직적 분포는 열대나 온대에서 해면에 높게 해중으로 들어감에 따라 저온이 된다.

제1약층은 수심 10~20 m 의 구역으로 수온의 급한 변화와 파도가 심하다. 제2약층은 수심 100~400 m 사이로 대류권이라 하며 이보다 깊은 성층권은 0~1 ℃ 정도로 유지된다. 해저온도가 이와 같이 저온인 것은 비중이 큰 물이 서서히 해저를 이동하여 적도지방의 바다로 밀려나가기 때문이다<sup>[21]</sup>.

수심이 얇은 곳의 해수는 용존산소농도가 포화상태이며, 생물부착 및 유동 등이 부식인자로서 작용하므로 부식속도는 점점 빠르다. 또한, 수심이 깊어짐에 따라 용존산소농도는 점점 감소하고 유속도 작아지므로 강의 부식속도는 수심이 얇은 지역보다 느리다.

유체의 흐름이 있으면 용존산소의 확산층 두께가 감소해 산소 공급량이 증가하므로 부식속도는 유속 증가에 따라 증대한다. 따라서 해양 환경에서 작게는 조석 차에 의한 해수의 흐름이나 지형적인 영향에 따라 발생하는 해류의 흐름 등에 의해서 해상구조물의 부식과 방식에 영향을 받을 수 있으며, 크게는 해상의 일기에 따른 저기압, 폭풍 등의 영향으로 해상의 철강구조물 표면 상태에 영향을 미치므로 부식이 증가하거나 방식 시 방식 전류가 증가해 산소과잉으로 부식이 가속화되면 강 표면은 생성된 산화물로 덮이거나 부동태피막을 형성하여 부식반응을 방해하므로 오히려 부식은 감소될 수 있다. 그러나 해수는 공식을 일으키기 쉬운 다량의  $Cl^-$  을 함유하고 있어 강재의 부동태화를 방해하므로 유속이 증가해도 강은 부동태화 되기 어렵다. 또한 해양환경 중 빠른 유속이나 풍랑은 표면부착물을 제거할 수 있으므로 부식가속의 원인이 되기도 한다. 따라서 해수환경에 놓인 강재의 부식속도는 유속의 증가와 함께 계속적으로 증대 된다.

### 2.2.3 해수의 부식특성

해수의 주요 성분 중 해수의 부식 특성에 영향을 미치는 가장 중요한 원소는  $Cl^-$ 이며,  $Cl^-$ 은 Fe, Cr, Ni, Co 및 스테인리스 강 등의 부동태를 파괴하거나 부동태의 생성 그 자체를 방해한다. 이러한  $Cl^-$ 에 의한 부동태 파괴는 부동태피막 전반에 걸쳐 발생하지 않고 국부적으로 발생한다.

한편, 이러한 국부적인 부동태파괴 현상은 부동태피막의 조직이나 두께등이 주위의 다른 영역과 약간 차이가 나는 곳에서 우선적으로 발생한다. 따라서 활성화된 작은 면적의 양극이 커다란 면적의 음극에 둘러 싸여 소위 소양극-대음극의 바람직스럽지 못한 국부전지가 형성되면서 심한 공식을 일으킨다.

해수는 약 3.5 %의 NaCl을 함유하고 있고 이 농도의 NaCl을 함유한 용액에서 금속의 부식속도가 가장 크다. 인위적으로 만든 용액이 아닌, 자연에 존재하는 모든 용액 중에서 해수는 금속의 부식에 가장 적합한 분위기임에 틀림없다. 염 농도를 증가시키면 전기전도도가 증가하므로 처음에는 부식속도가 증가된다. 그러나 어느 정도 염농도가 높아지면 부식속도가 다시 감소되는데 그 이유는 산소의 용해도 및 확산속도가 감소하기 때문이다<sup>[15]</sup>.

부식반응에 큰 영향을 미치는 전기전도도와 관련된 해수의 비저항은 Table 2.4에 나타난 것과 같이 20~30  $\Omega \cdot cm$ 이다. 같은 중성수라도 염분농도가 낮은 수도수의 저항율은 약 5,000  $\Omega \cdot cm$ 이므로 해수는 담수보다 부식전지를 형성하기 쉬운 전해질 용액이다. 상온에서 해수는 Table 2.5와 같이 8~13 ppm의 용존산소를 포함하고 있으므로 해수의 포화용존산소의 농도는 온도가 상승함에 따라 감소하며 해수의 pH는 청정해역에서 약 8.1~8.3을 나타내고 있다.<sup>[10]</sup>

해수는 강제 부식경향의 차에 따라 청정해수, 오염해수, 하해수 등으로 구별하여 부르기도 한다. 하해수란 강의 하구에서 해수와 강물이 서로 섞여 있는 것을 말한다. Table 2.6은 이들 해수의 수질분석 예이며, Table 2.7은 청정해수와 오염해수를 구분할 때 기준이 되는 수질의 분석범위를 보이고 있다. 여기에서는 해수 중 염분이 하천수에 의해 희석되므로, 하해수에 포함되는  $Cl^-$  농도는 해수와 하천수의 중간치를 나타낸다.



강의 부식속도는 Fig. 2.10 에서와 같이 용존산소농도와 염의 농도에 의해 변화한다. 이때 용존산소의 용해 농도는 염분농도의 증가와 함께 감소한다. 따라서 하천수의 용존산소농도는 해수보다 크다. 오염해수의 특징은 유화수소 등을 포함하기 때문에 청정해수에 비해 pH가 낮고, 유기물 오염의 정도를 나타내는 지수인 COD 값이 높다. COD는 화학적산소요구량(Chemical Oxygen Demand)이다. 오염해수에 포함되는 용존산소농도는 청정해역에서보다 낮은 경우가 많다. 따라서 오염해역에서는 혐기성 황산염 환원박테리아가 번식해 있는 경우도 적지 않다. 황산염 환원박테리아는 해수중 보다도 해저의 땀 등에 많이 서식한다.

Table 2.4 Electric resistance of seawater<sup>[15]</sup>

Temperature (°C)	10	15	20	25
Conductivity [*10 <sup>-3</sup> Ω/cm (S/cm)]	37.4	42.2	47.1	52.1
Specific resistance (Ω·cm)	26.8	23.7	21.2	19.9

Table 2.5 Concentration of saturated dissolved oxygen of seawater<sup>[15]</sup>

Quantity of chlorine (‰)	0	5	10	15	20
Salinity (‰)	0	9.06	18.08	27.11	36.11
0°C	14.6	16.7	12.8	11.9	11.0
10°C	11.3	10.7	10.0	9.4	8.7
20°C	9.2	8.7	8.2	7.8	7.2
30°C	7.7	7.3	6.8	6.4	5.4

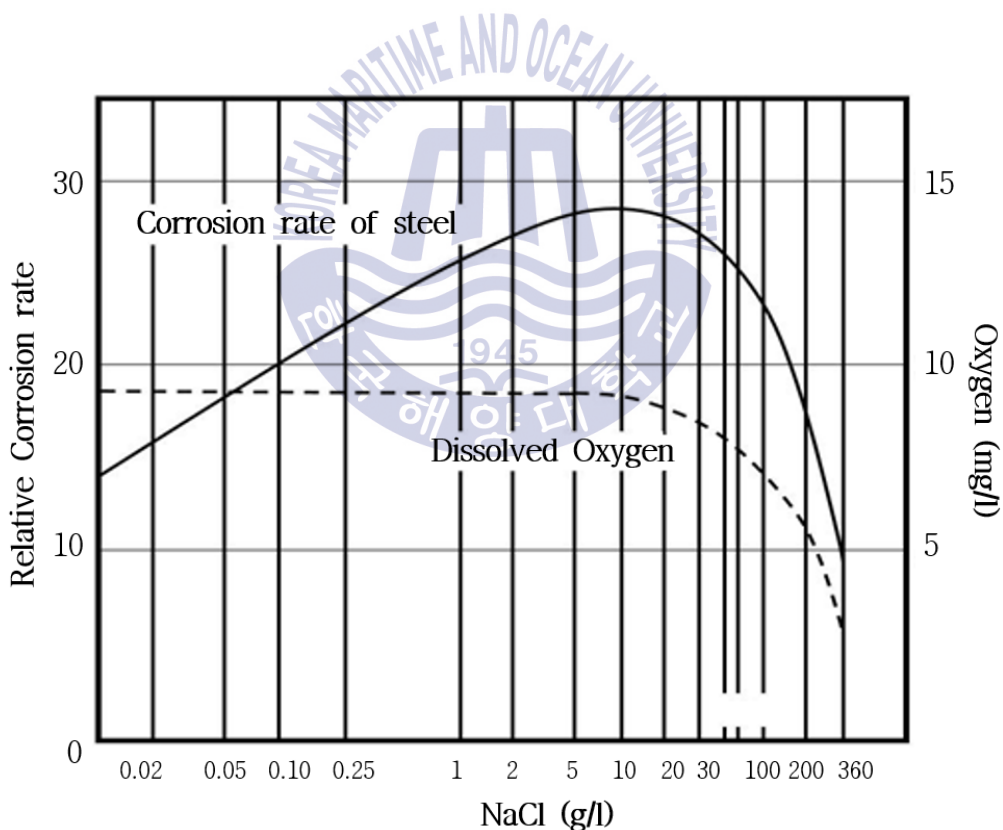


Fig. 2.10 Influence of salt concentration and dissolved oxygen to corrosion rate of steel<sup>[15]</sup>

Table 2.6 Example of analysis of seawater quality<sup>[15]</sup>

Factor	Clean seawater	Contaminated seawater	Estuary seawater
pH	8.35	8.02	7.60
Resistivity ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	20.60	20.8	50
Total Hardness (mg/l)	5969	5771	3532
Dissolved oxygen (mg/l)	5.85	1.31	(7.8 ~ 8.3)
Ammonium ion (mg/l)	0.8	3.20	4.50
Chlorine ion (mg/l)	17964	17392	10527
COD(mg/l)	2.00	4.00	4.50
Sulfur ion (mg/l)	< 0.02	0.12	0.09
Transparency (cm)	> 30	< 30	30.0

Table 2.7 Criterion for determine on the quality of sea water<sup>[15]</sup>

Factor	Clean seawater	Contaminated seawater
pH	7.5 ~ 8.5	6.5 ~ 7.5
COD(mg/l)	< 4	> 4
Dissolved oxygen (mg/l)	> 4 (Normally 5 ~ 7)	< 4
Ammonium ion (mg/l)	<0.05	> 2
Sulfur ion (mg/l)	Not detected	Sometimes detected

## 2.3 갈바닉 부식

### 2.3.1 갈바닉 부식의 일반적 특징

두 이종 전도체가 용액 속에 들어가게 되면 전위차가 존재하게 되고 이들 사이에 전자의 이동이 일어나게 된다. 그리하여 귀전위(Noble potential)를 가진 전도체의 부식 속도는 감소되고 활성전위(Active potential)를 가진 전도체의 부식 속도는 촉진된다. 즉, 전자는 음극(Cathode)이 되고 후자는 양극(Anode)이 된다. 이러한 형태의 부식을 갈바닉 부식(Galvanic corrosion)또는 이종금속 접촉부식이라 한다. 두 이종 전도체 사이의 가역전위 차이는 갈바닉 부식의 기전력이 되며 부식 경향을 예측하는 기준이 된다. 둘 혹은 그 이상의 원소를 포함하는 합금에 대해서는 가역전위를 측정하는 것이 불가능하며 따라서 기전력계열에서는 합금을 나타낼 수 없다. 또한 실제 부식 문제에서 금속들이 그들의 이온과 평형을 유지하면서 갈바닉 쌍을 이루기는 대단히 힘들다. 대부분의 갈바닉 부식 효과는 부식되고 있는 두 금속의 전기적인 접촉에서 생겨난다. 또한 대부분의 재료는 합금이기 때문에 갈바닉 쌍도 합금을 포함하는 일이 많다. 따라서 실제 전해액에서 실험적으로 결정된 갈바닉 계열이 유용하게 사용 될 수 있다. Fig. 2.11은 해수에서의 갈바닉 계열이다. 갈바닉 계열에서는 금속 및 합금들의 전위가 표시되지 않고 그들의 상대적인 위치만 나타나 있다. 갈바닉 계열에서 두 금속이 멀리 떨어져 있을수록 갈바닉 부식의 위험도는 크다고 할 수 있다. 따라서 어떤 주어진 환경에서 실제로 부식 시험을 해보지 않고서도 어떠한 갈바닉 효과가 나타날 것인지를 갈바닉 계열에 의해서 알 수 있다. 예를들어 철로 만들어진 탱크 내부에 구리선이 감겨져 있을 경우에 그 부분이 심하게 손상 될 것을 예측 할 수 있다.

갈바닉 부식을 방지하기 위하여 이종금속 사이에 절연물질을 사용하거나 전해액과 금속이 접촉되지 않도록 도장을 하는 등의 방법이 사용되고 있다. 그러나 갈바닉 부식은 여전히 중대한 문제로 남아 있다. 갈바닉 부식의 위험도를 예측하는데 있어서 갈바닉 계열에서의 상대적인 위치에만 의존하는 것은 옳지 못하다. 갈바닉 계열은 갈바닉 부식에 대한 일반적인 경향의 지침으로서 유용하기는 하지만, 이종금속이 실제로 쌍을 이루었을 때의 갈바닉 부식에 대한 속도를 정확하게 알려주지는 못한다. 갈바닉 부식의 크기는 이종금속의 전위 차이뿐만 아니라 각 금속의 교환전류밀도 및 타펠기울기 같은 속도론적 인자, 양극과 음극의 면적비 등에도 의존하기 때문이다. 이처럼 갈바닉 쌍에서 환원 및 산화 반응이 더욱 복잡한 상호 작용을 하기 때문에 여러 인자 중의 하나만에 의해서 갈바닉 부식 속도를 예측하는 것보다 갈바닉 부식 전류를 직접 측정하는 것이 중요하다.<sup>[15]</sup>

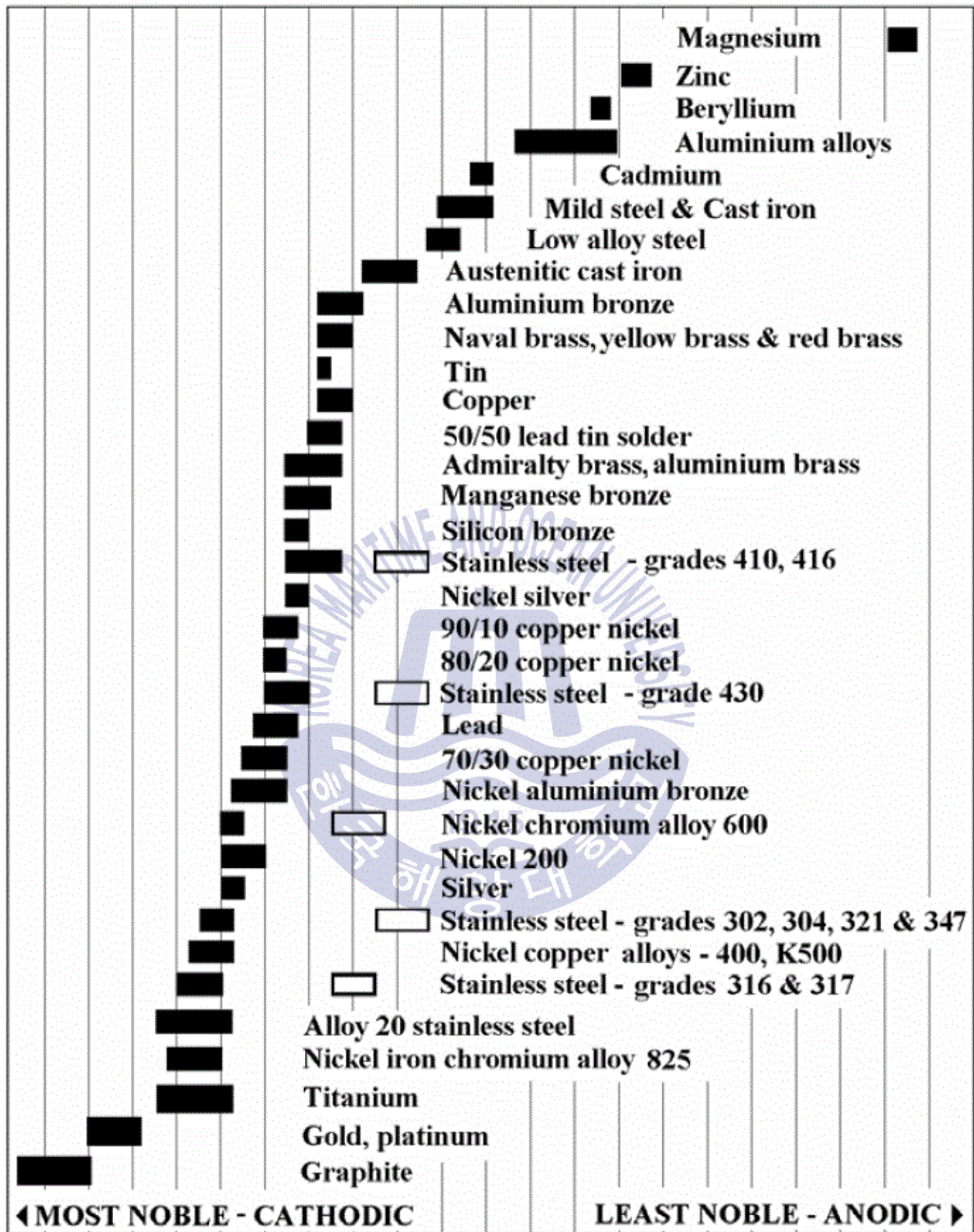


Fig. 2.11 Galvanic series in sea water<sup>[15]</sup>

### 2.3.2 면적의 영향

갈바닉 부식에 영향을 미치는 하나의 중요한 인자는 양극과 음극의 면적비이다. 갈바닉 부식에 있어서 가장 위험한 조건은 소양극-대음극(small anode-large cathode)이다. 양극 면적에서의 전류밀도가 높을수록 부식속도는 커지게 된다. 반대로 소음극-대양극은 갈바닉 부식을 줄일 수 있는 좋은 조건이 된다. 이러한 소양극-대음극의 위험에 관한 원리를 올바르게 이해하지 못하면 커다란 손실을 입게 된다. 하나의 예를 들면, 어떤 공장에서 여러 개의 커다란 저장탱크는 일반 탄소강으로 만들어졌으며 안쪽을 완전히 도장했다. 그리고 사용되고 있는 용액은 탄소강에 대해서 그리 큰 부식문제를 야기시키지 않았다. 그러나 제품이 오염되는 경향이 있었으며 저장탱크 바닥의 도장이 기계적인 손상을 입는 일이 많았으므로 다른 재료를 선택하고자 하였다. 그리하여 이러한 문제점을 해결하기 위해서 스테인리스강을 입힌 연강을 저장탱크 바닥에 사용하기로 했다. 저장탱크의 윗부분과 옆부분은 강이었으며 이 옆부분은 스테인리스강을 입힌 바닥과 용접을 시켰다. 강은 마찬가지로 완전히 도장을 했고 스테인리스강은 도장을 하지 않았다. 이 새로운 저장탱크는 사용되기 시작한 몇 개월 후 옆벽에 기공이 생기면서 심하게 부식되기 시작했으며, 대부분의 기공은 용접부 근처에 위치했다. 지금까지 일반 탄소강만으로 만들어진 저장탱크는 옆벽의 부식을 일으키지 않고 10~20년간 안전하게 쓸 수가 있었던 것이다. 새로운 저장탱크에서 발생한 부식현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. 일반적으로 모든 도료는 삼투성이 있으며, 따라서 약간의 결함을 포함하게 마련이다. 뿐만 아니라 도장은 언제든지 기계적인 손상을 받을 가능성이 있다 새로운 저장탱크의 커다란 손상은 바로 소양극-대음극에서 비롯된 것이다. 즉, 도료 결함 부분에 노출된 강은 작은 양극영역을 형성하게 되고 이 양극은 저장탱크 바닥의 커다란 스테인리스강과 전기적 접촉을 이룸으로써 높은 전류밀도를 가지게 되어 부식이 크게 촉진되는 것이다. 이러한 형태의 심한 부식 현상은 저장탱크 바닥의 스테인리스강을 도장함으로써 해결할 수 있다. 즉, 노출음극면적을 크게 감소시키는 것이다. 이처럼 전기적 접촉을 이루고 있는 두 이종금속 중의 하나가 도장되어야 한다면 더욱 귀전위를 가진 금속이 도장되어야 한다.

## 2.4 해수 중 부식의 방지

금속은 에너지를 방출하여 더욱 안정한 상태인 산화물로 되돌아가려고 한다. 이것이 부식인데 이로 인한 경제적 손실은 실로 막대하여 작동기기 및 구조물의 안전성 저해, 자원의 보존성 등의 측면에서 우리의 생활과 밀접한 관계가 있으므로, 부식의 방지는 대단히 중요한 의미를 가진다. 일반적으로 부식을 방지하는 방법은 크게 내식성 있는 재료를 개발하는 방법, 금속의 표면을 코팅하여 금속을 외부환경과 차단하는 방법, 배수가 잘되게 하는 설계 방법, 전기화학적 방법인 양·음극방식법 등이 있다. 전기화학적 방식은 코팅을 제외하고 가장 일반적인 방식법으로 인식되고 있다. Fig. 2.12에서 보는바와 같이 음극분극에 의해서 대상금속의 전위를 Pourbaix 부식도의 안정영역(immunity region)으로 가져가는 음극방식법(cathodic protection system)과 부동태 영역(passive region)으로 가져가는 양극방식법(anode protection system)이 있다. 음극방식법은 그 적용분야가 다양하여 선박, 해양구조물, 지중시설물 등에 광범위하게 사용되고 있으며, 교류전원을 정류기를 이용하여 직류전원으로 변화시켜 불용성 양극을 통해 방식 대상물에 방식전류를 공급하는 외부전원법(impressed current cathodic protection system)과 피 방식체보다 부식성이 강한 금속을 전기적으로 연결하여 양극 자신은 부식되면서 피 방식체에 방식전류를 공급하는 희생양극법(sacrificial anode cathodic protection system)이 있다.

양극방식법은 금속표면에 부동태피막을 형성하여 부식전류의 흐름을 억제하는 방식으로 대상금속이 갈바닉전지 혹은 전해전지에서 양극으로 작용함으로써 방지하는 방법이다. 그러므로 양극방식은 금속중 부동태의 특성을 나타내는 금속, 특히 기본부동태전위(primary passive potential)가 낮고 부동태를 형성하기 위한 임계양극전류밀도(critical anodic current density)가 낮으며, 부동태 전류밀도(passive current density)가 비교적 작은 금속에 대해서만 적용이 가능하다.

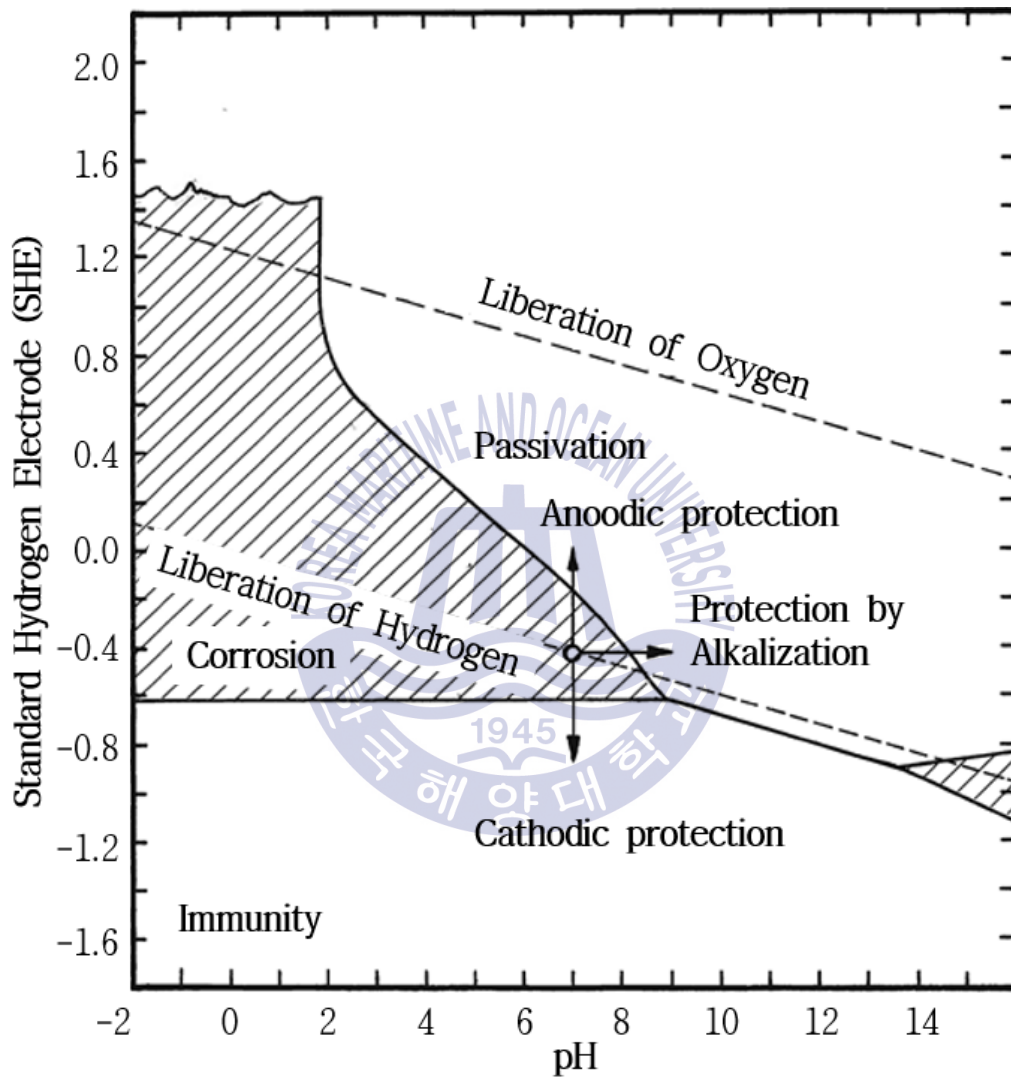


Fig. 2.12 Pourbaix diagram for iron in seawater<sup>[18]</sup>



### 2.4.1 외부전원법(Impressed current cathodic protection system)

교류전원은 정류기에서 직류전원으로 변환되어 불용성 양극에 의해 방식 대상물에 방식전류를 공급한다. 불용성 양극으로는 실험용으로 백금(Pt)이 많이 쓰이고 있으나 고가이므로 보통 해수중 강의 실제 방식에는 티타늄(Ti), 납(Pb), 나이오비늄(Nb) 등이 합금 형태로 사용되고 있다. 외부전원법에 의한 음극방식의 원리를 분극도로 나타내면 Fig. 2.13과 같다.

즉 부식도의 산소환원반응에 의한 음극이 분극도의 A점에서 C점까지 분극되고 철은 B점에서 양분극되어 C점까지 이르러 같은 부식전위( $E_{corr}$ )와 부식전류 밀도( $i_{corr}$ )를 형성하면서 부식이 진행된다. 방식을 위해 정류기와 불용성양극을 통하여 외부전류를 흘려주면 양극분극은 C점에서 B'를 지나 B점까지 줄어들게 되고(부식전류 감소), 음극에서는 C점에서 C'점을 지나 D점에 이르며 음분극에 의한 전류는 증가하게 된다. 이 때 B' C' 전위에서  $i_{C'} - i_{B'} = \Delta i'$  만큼의 외부전류가 흐르게 되며, BD 전위에 이르렀을 때  $i_D - i_{B'} = \Delta I'$  만큼의 전류가 외부로부터 공급되면서 방식 대상물의 부식전류가 최소가 된다.



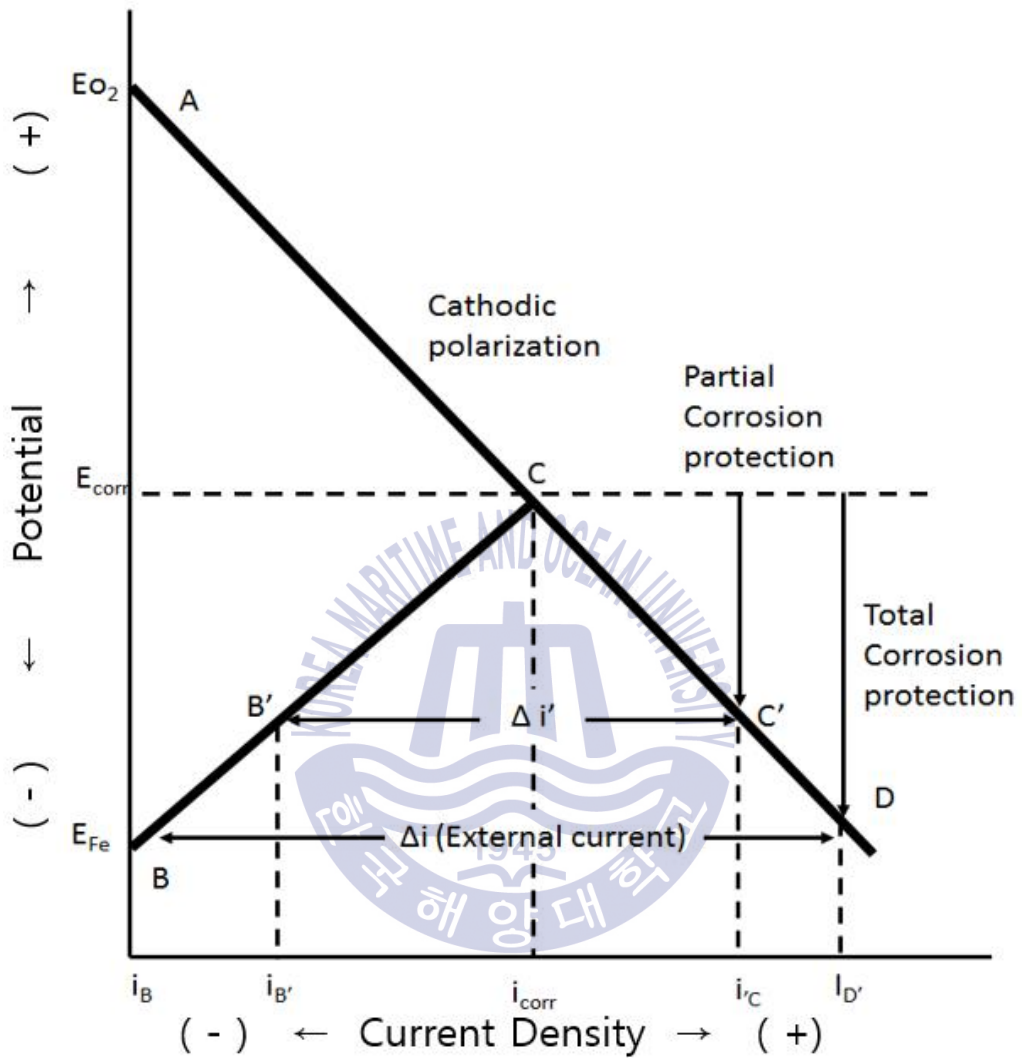


Fig. 2.13 Polarization diagram of impressed current cathodic protection system<sup>[18]</sup>

## 2.4.2 희생양극법(Sacrificial anode cathodic protection system)

희생양극법은 방식대상보다 전위가 더 낮은 양극금속을 연결함으로써 자신은 부식되면서 방식대상을 보호하는 방법이다. 이 때 희생양극으로부터 공급되는 방식전류는 방식대상으로 흐르게 된다. 희생양극의 재료로는 주로 아연(Zn), 알루미늄(Al), 마그네슘 합금(Mg)이 사용되고 있으며, 해수중 방식에는 아연과 알루미늄이 대부분 사용된다. 희생양극법에 의한 음극방식의 원리를 분극도로 나타내면 Fig. 2.14와 같다. 희생양극이 없을 때는 방식대상이 B점에서 양분극되어 C점에 이르게 되고 강과일 내의 국부적으로 작용하는 음극에서는 음분극에 의해 A점에서 C점에 이르러 부식전위( $E_{\text{corr,Fe}}$ )와 부식전류밀도( $i_{\text{corr,Fe}}$ )를 형성하고 있다. Al 합금을 양극으로 설치하게 되면, Al 합금 양극 표면은 E점으로부터 양극 분극되어 D점에 이르게 된다. C점이었던 부식전위는 D점까지 낮아지게 된다. 이때 Al합금 양극 표면에서는  $i_{\text{corr,Fe}}$ 의 강한 부식전류가 흐르는 반면, 철은 C점에서 B점으로 복극(depolarization : 분극이 회복됨)되어 부식전류가 감소하면서 방식된다. 이와 같은 방식상태는 Al합금 양극의 성능, 면적 및 주위의 여러 가지 환경적 요인에 의해 영향을 받는다.

희생양극법은 전지작용에 의해 필요한 방식전류를 얻기 때문에 설치 시 외부전원이 필요없는 등의 간편성으로 널리 이용되고 있다. 그러나 방식전류에 제한이 있어 방식대상물이 대형인 경우에도 부적합하며, 양극이 지속적으로 소모되어 일정한 수명을 가지므로 수시로 교체해 주어야 하는 등의 단점도 있다. 보통 양극의 교환시기를 10 ~ 15년으로 하여 설계하나 양극의 교체가 어려운 구조물일 경우에는 20 ~ 30년의 양극수명을 예상하여 설계하기도 한다. 외부전원법과 비교할 때 희생양극법의 최대 장점은 간편성과 신뢰성이다. 희생양극법에서는 전류공급장치인 정류기와 같은 복잡한 장치가 필요 없을 뿐 아니라, 외부전원법에서 자주 발생하는 전선과 관련된 문제가 비교적 심각하지 않다. 이것은 외부전원법에서는 양극에 연결된 전선이 (+) 전위로서 전선에 결함이 있는 경우에 부식에 의한 단락이 발생하게 되나, 희생양극법의 경우에는 전선이 (-) 전위로 유지되므로 이러한 문제가 발생할 가능성이 매우 낮다고 할 수 있다. 또한 희생양극법은 경제적으로도 비교적 저렴한 방식방법이며, 또 다른 장

점으로는 다른 인접설비와의 간섭에 의한 문제이다. 희생양극의 전위는 외부전원과는 달리 매우 제한적이므로 방식대상을 분극시키는 정도가 작아지고 간섭에 의한 문제를 일으키는 경우가 거의 없다. 이 방법의 단점으로는 방식을 위한 구동력이 제한적이라는 점이다. 구조물과 양극의 전위차가 구동력이 되는데, 그 크기가 외부전원을 사용하는 경우에 비하여 매우 적다. 구동력이 작으므로 양극이 발생시키는 전류(방식전류)의 크기가 작아지며, 한 개의 양극으로 방식시킬 수 있는 방식 거리역시 짧아지게 된다. 다시 말해서 동일한 크기의 구조물을 방식하기 위해서 외부전원법과 비교하여 다수의 양극이 필요하게 된다. 양극이 소모된다는 특성 때문에 양극을 주기적으로 교체해 주어야 한다는 점도 희생양극법의 단점이다.



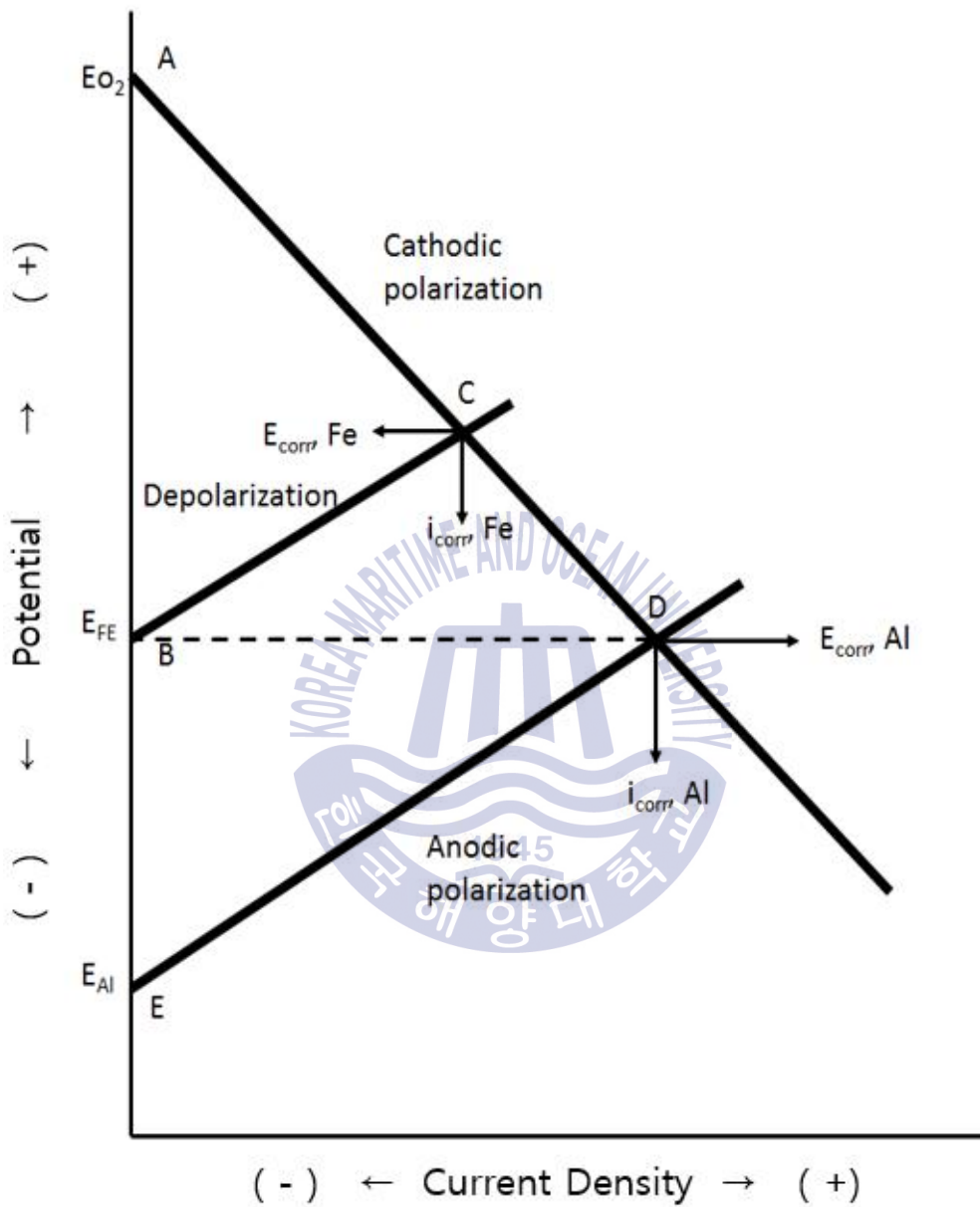


Fig. 2.14 Polarization diagram of sacrificial anode cathodic protection system<sup>[18]</sup>

### 2.4.3 외부전원법과 희생양극법의 비교

상기 두 방식법의 장단점과 적용개소를 간략하게 비교하면 다음과 같다.

#### (1) 외부전원법

##### 가. 장점

- 전압 또는 전류를 자유로이 조절할 수 있으므로 부식조건에 변화에 대응할 수 있다.
- 양극의 불용성이 좋으면 반 영구적으로 사용할 수 있으며 정기적으로 관리만 된다면 유지, 보수비용이 훨씬 적다.
- 거대한 구조물도 하나의 방식시설로 보호할 수 있다.
- 방식소요전류의 대,소에 관계없이 설계할 수 있다.

##### 나. 단점

- 설계가 복잡하고 지속적인 유지관리가 요구된다.
- 설치비용이 높아 초기 투자자본이 많이 든다.
- 양극의 불용성 및 강도가 좋지 않은 경우 파손되어 방식되지 않을 수 있다.
- 전원공급이 항상 필요하며, 과방식을 일으킬 수 있다.
- 석유류 등 위험물을 취급하는 장소에서는 정류기의 관리가 어렵다.

##### 다. 적용

- 모든 종류의 대용량 시설물 (저장탱크의 내·외부)
- 장거리 파이프라인 및 해상구조물
- 한 지역에 있는 여러 시설물의 동시 보호
- 콘크리트 지중 구조물과 우물 케이싱
- 열교환기와 콘덴서 (발전소 계통)

## (2) 희생양극법

### 가. 장점

- 시공이 간단하고 년 1~2회의 점검으로 충분하다.
- 전원을 공급할 수 없는 곳이나 소형시설에 경제적으로 적용할 수 있다.
- 전류분포가 균일하며 과방식의 우려가 없다.
- 위험물을 취급하는 곳에도 설치상 문제점이 거의 없다.

### 나. 단점

- 환경과 양극배치에 의해서 발생전류가 결정되므로 방식이 불충분할 수 있다.
- 정기적으로 교체공사에 비용이 많이 든다.
- 양극의 출력전류가 제한되기 때문에 대용량에는 부적합하다.

### 다. 적용

- 소규모 저장 탱크
- 해양구조물 또는 좁은 지역에 설치된 시설물
- 방폭지역이나 전원 공급이 불가능한 곳

상기의 장·단점에 따라서 위치와 환경을 고려하여 적절한 방식방법이 선정된다.

## 제 3 장 실험방법

### 3.1 전기화학적 분극 실험

Fig. 3.1은 전기화학적 분극 실험의 개략도이다. 청수, 해수, 유속, 온도 등의 환경 변화에 따른 전기화학적 특성을 측정하였다. 교반기(Hotplate stirrer)를 이용하여 비커 내부의 유속 형성 및 온도 조절을 하였다. 기준전극은 은-염화은 전극(Silver-silver chloride electrodes, SSCE)을 이용하였다. Gamry Instrument사의 Reference 600을 사용하여 각 환경에 따른 양분극, 음분극, 정전류, 정전위 실험을 진행하였다.

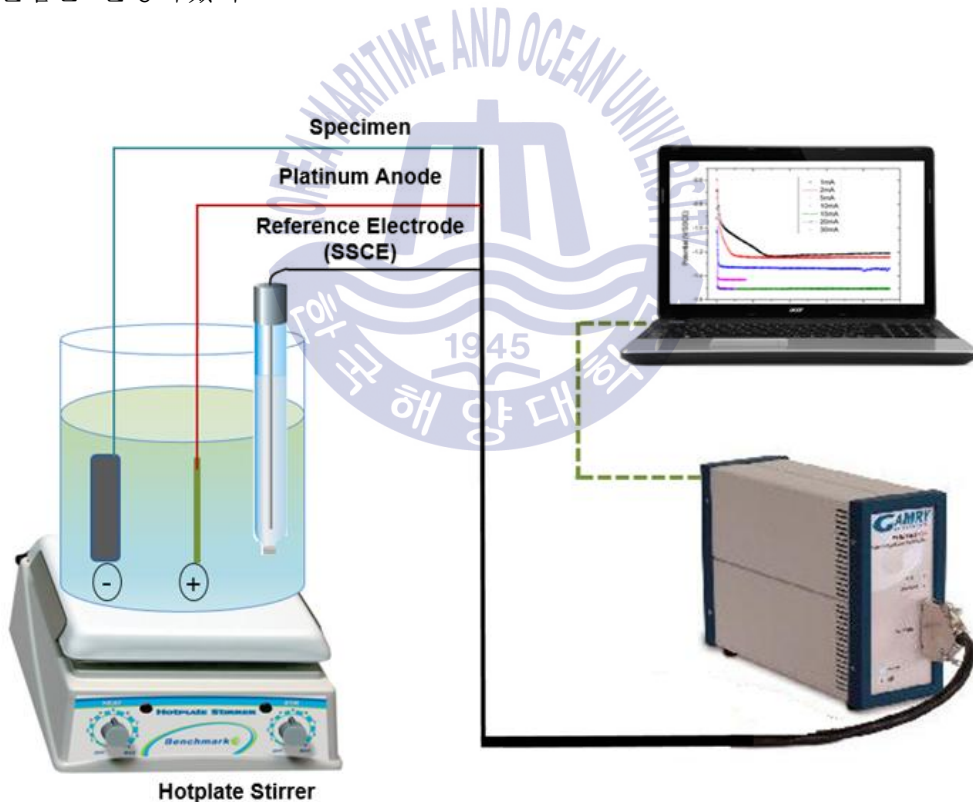


Fig. 3.1 Schematic diagram for Electrochemical polarization test



시험편은 Fig. 3.2와 같이해수 배관으로 주로 사용되는 100 A 흑관을 사용하였다. 배관을 절단하고, 동일한 면적 (15 mm X 15 mm)을 노출시키기 위해 절연테이프와 글루건을 이용하여 마운팅 하였다.



Fig. 3.2 Product of specimen for electrochemical polarization test

Table 3.1 Symbol list of electrochemical polarization test

Solution	Flow velocity		Temperature	
	Non flow	50 % Stirrer	25 °C	50 °C
Sea water	SW-NF	SW-F50	SW-T25	SW-T50
Fresh whater	FW-NF	FW-F50	FW-T25	FW-T50

### 3.2 음극방식 실험

Fig. 3.3은 음극방식 실험을 위해 제작된 수조의 도면이다. 길이 약 150 cm, 폭 15 cm, 높이 16 cm의 수조로 그림과 같이 상부에 구멍이 뚫려 있다. 가장 앞 부분의 작은 구멍은 기준전극과 불용성 양극을 삽입하는데 사용하고, 1번부터 5번까지의 30 cm<sup>2</sup>로 동일한 크기의 구멍 상부에는 철(Steel), 구리(Copper alloy), 스테인리스 스틸(Stainless steel)의 시편을 올려놓은 후 클램프 기구(Clamp tool)로 압착시켰다. 수조 2개를 직렬로 연결하여 3.5 % 염수를 순환시켰다. 혼합금속산화물(Mixed metal oxide, MMO) 양극과 다채널 멀티 전원장치를 사용하여 음극 방식을 진행하였다. 양극의 위치와 종류를 변경하면서 Fluke사의 Digital Multi-meter를 이용하여 방식 전류의 세기에 따른 방식 전류의 도달거리를 측정하였다. 또한 시험편을 철, 구리, 스테인리스 스틸로 변경하여 갈바닉 부식 특성을 측정하였다. Fig. 3.4는 Rod-type과 Ribbon-type MMO양극의 사진이다. Rod-type MMO 양극은 길이 20 cm, 직경은 6 mm 이고 Ribbon-type MMO 양극은 너비 20 mm, 두께 0.5 mm 이다. Fig. 3.5는 수조와 시편, 전원장치가 연결된 실험장치의 전경을 나타내고 있다.

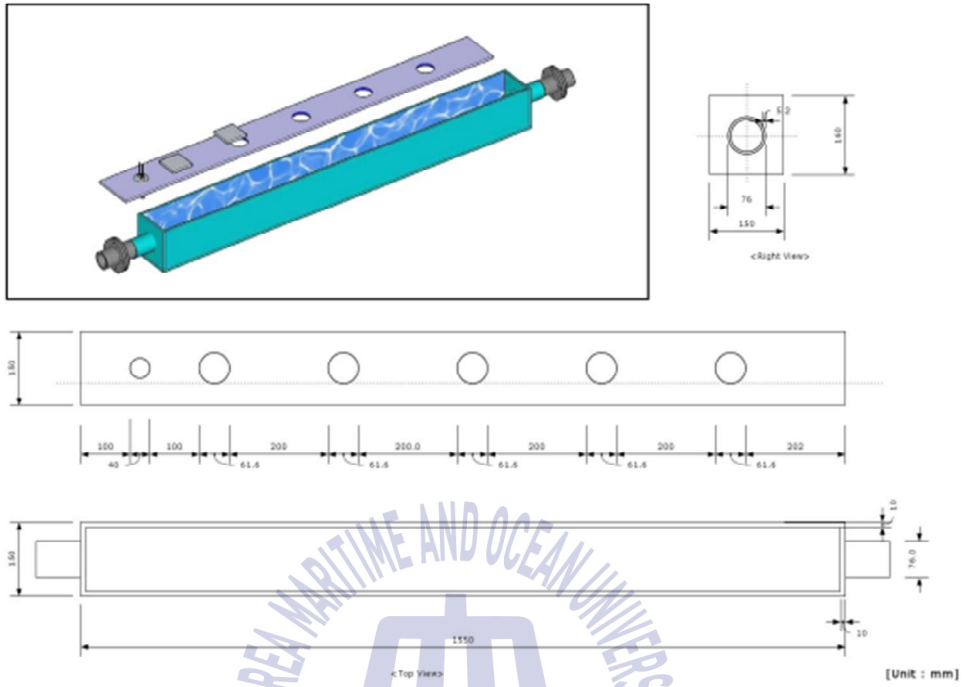


Fig. 3.3 Drawing of cistern for Cathodic protection test



Rod-type  
MMO Anode

Ribbon-type  
MMO Anode

Fig. 3.4 Picture of Rod-type MMO Anode and Ribbon-type MMO Anode



Fig. 3.5 Picture of Cathodic protection test

## 제 4 장 실험결과

### 4.1 전기화학적 분극 실험 결과

#### 4.1.1 양분극 실험

Fig. 4.1은 청수(FW-NF)와 해수(SW-NF) 환경에서 양분극 실험을 진행하였을 때의 그래프이다. 부식전위는 부식성 인자가 많이 함유된 해수 환경 시험편에서 약간 낮은 방식전위를 나타내었다. 전위가 높아질수록 해수환경의 시험편에서 전류밀도가 약 100배이상 높게 측정되었고, 전위가 높아질수록 전류밀도의 차이는 더욱 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4.2는 유속이 없는 해수(SW-NF) 환경과 유속이 있는 해수(SW-F50) 환경에서 양극분극실험을 진행하였을 때의 그래프이다. 두 조건에서 양극분극실험한 결과 부식전위는 유속이 없는 해수환경 시험편에서 약간 낮은 방식전위를 나타내었다. 양극분극 전위 구간 전체적으로 유속이 빠른 시험편에서 해수에 용해된 이온들의 활동도가 증가하기 때문에 전위가 약간 높아지는 것으로 판단된다.

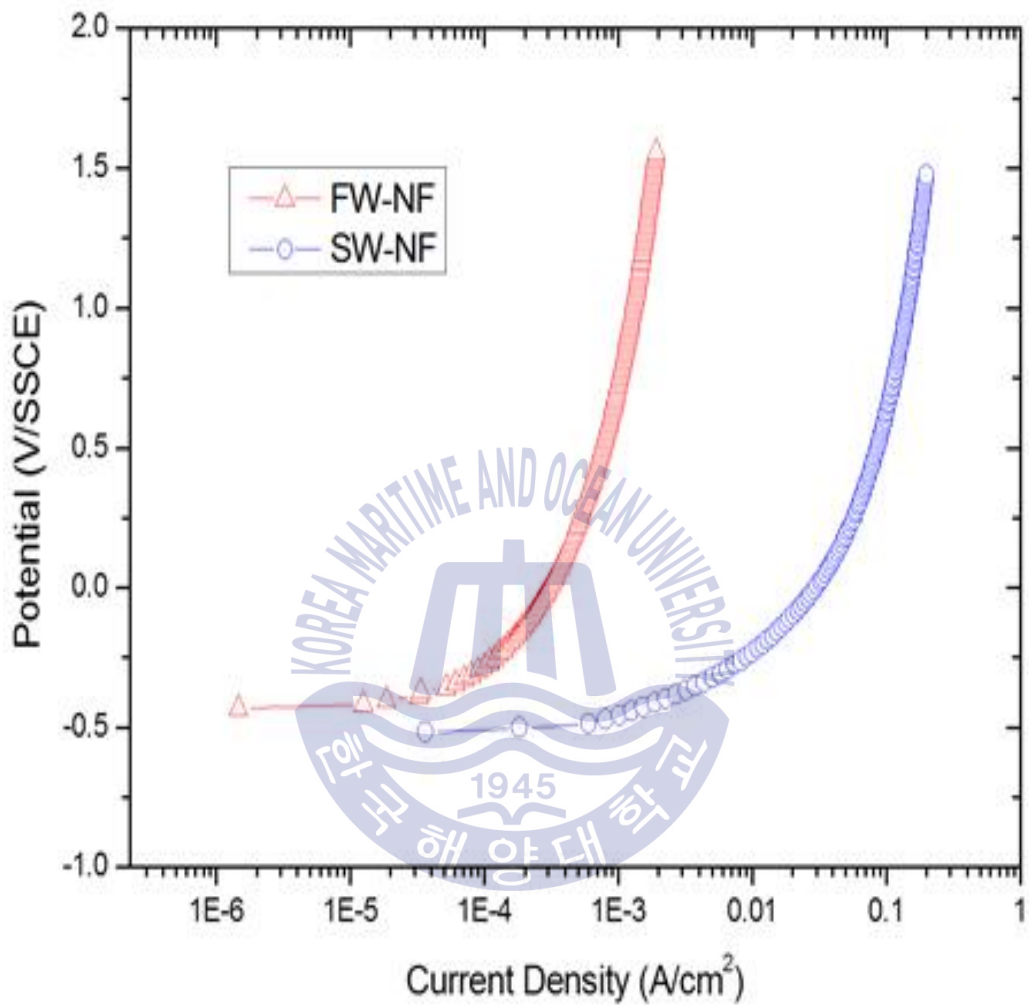


Fig. 4.1 Variation of anodic polarization by different solution

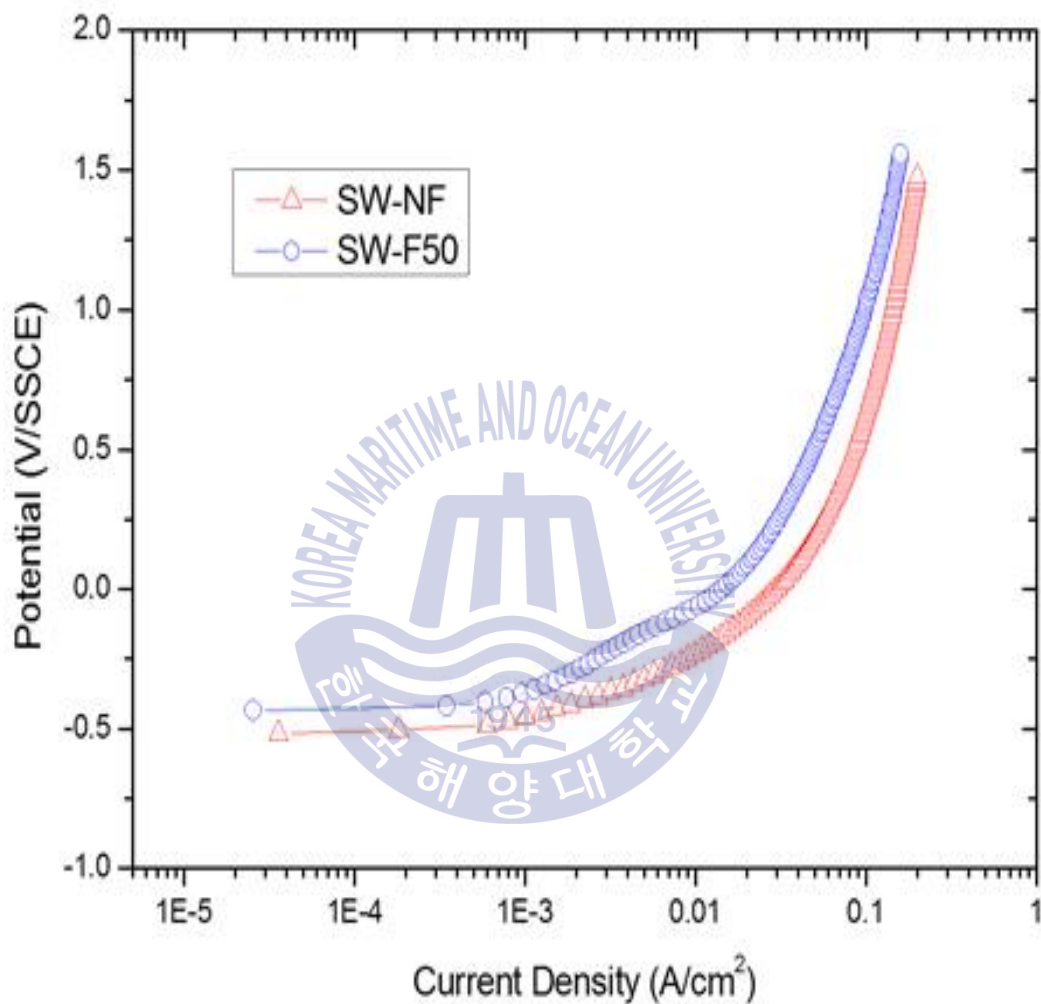


Fig. 4.2 Variation of anodic polarization by changed flow velocity in sea water

#### 4.1.2 음분극 실험

Fig. 4.3 은 청수(FW-NF)와 해수(SW-NF) 환경에서 음극분극실험을 진행하였을 때의 그래프이다. 청수환경의 음극분극곡선에서는 활성화분극 및 용존산소의 환원반응에 의한 농도분극 특성이 나타난 것을 확인 할 수 있고, 해수환경의 음극분극곡선에서는 활성화분극 및 농도분극 및 수소이온의 환원반응에 의한 전류밀도가 증가하는 구간까지 확인되었다. 두 조건에서 실험한 결과 부식전위는 부식성 인자가 많이 함유된 해수환경 시험편에서 약간 낮은 방식전위를 나타내었다. 활성화분극 구간에서는 해수환경의 시험편에서 전류밀도가 약 10배이상 높게 측정되었고, 전위가 낮아질수록 전류밀도의 차이는 더욱 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4.4 는 유속이 없는 해수(SW-NF) 환경과 유속이 있는 해수(SW-F50) 환경에서 음극분극실험을 진행하였을 때의 그래프이다. 음극분극곡선에서는 활성화분극 및 농도분극 및 수소이온의 환원반응에 의한 전류밀도가 증가하는 구간까지 시행하였다. 두 조건에서 실험한 결과 부식전위는 유속이 빠른 SW-F50 시험편에서 약간 높은 방식전위를 나타내었다. 활성화분극 구간에서는 유속이 빠른 시험편에서 전류밀도가 약 5배이상 높게 측정되었고, 용존산소의 농도분극 역시 전류밀도가 5배 이상 높게 나타났으나 수소이온의 환원반응 전류밀도는 유사한 값으로 수렴되었다. 유속이 빠른 환경에서는 용존산소의 활동도가 높아지기 때문에 한계확산전류밀도값이 증가하였고, 해수에 용해된 수소이온의 환원반응에는 영향이 미비한 것으로 판단된다.

Fig. 4.4 는 25℃의 해수(SW-T25) 환경과 50℃의 (SW-T50)해수 환경에서 음극분극실험을 진행하였을 때의 그래프이다. 음극분극곡선에서는 활성화분극 및 농도분극 및 수소이온의 환원반응에 의한 전류밀도가 증가하는 구간까지 시행하였다. 두 조건에서 실험한 결과 부식전위는 유사한 값이 측정되었으나 SW-T50 시험편의 전류밀도가 약간 증가한 것을 확인할 수 있다. 온도가 높은 환경에서는 이온의 활동도가 높아지기 때문에 한계확산전류밀도값이 증가한 것으로 판단된다.



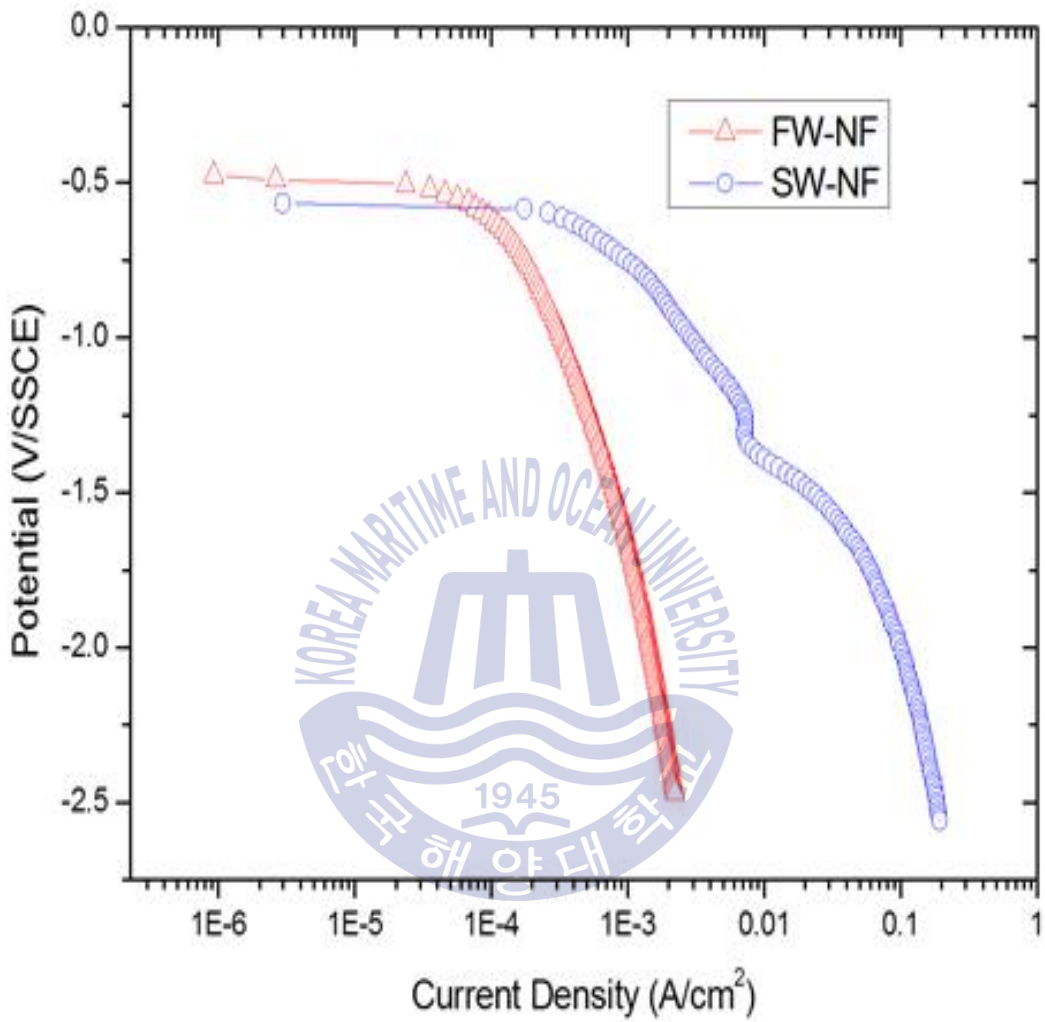


Fig. 4.3 Variation of cathodic polarization by different solution

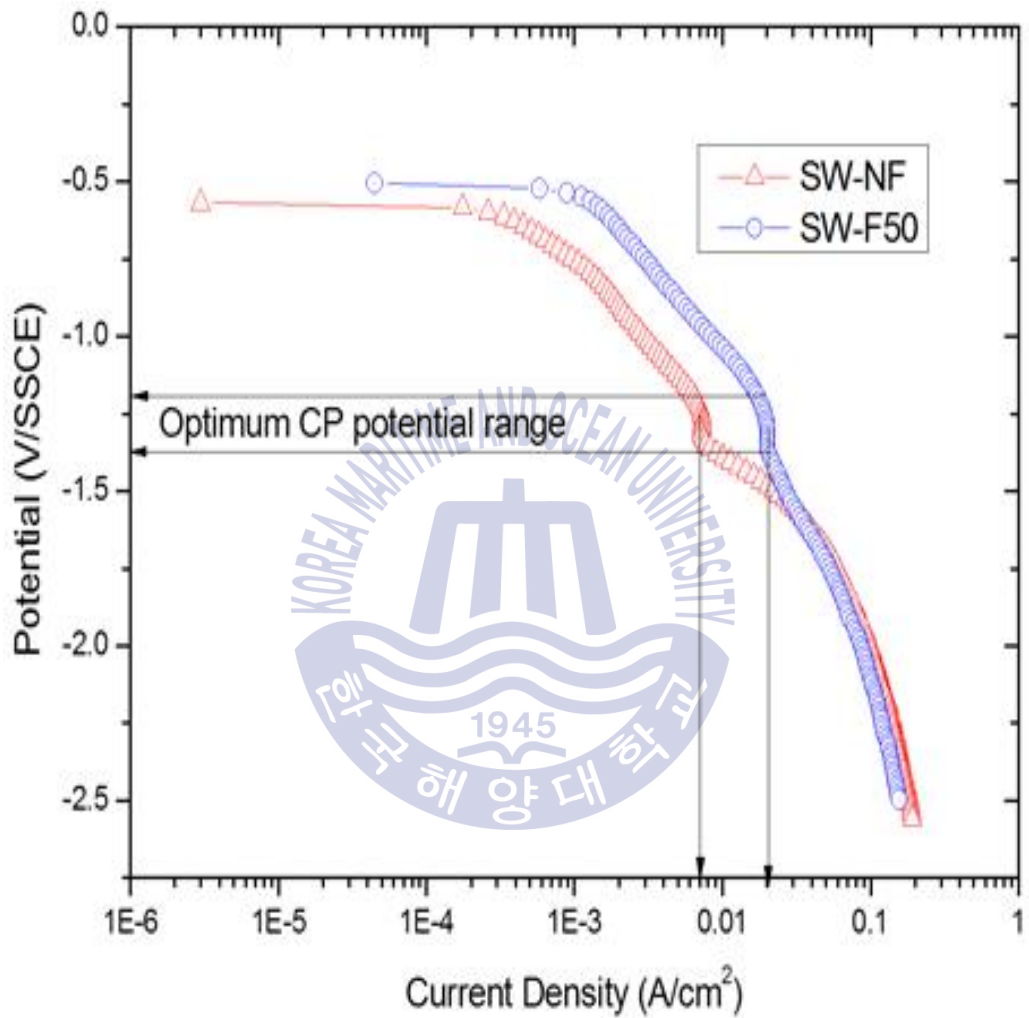


Fig. 4.4 Variation of cathodic polarization by changed flow velocity in sea water

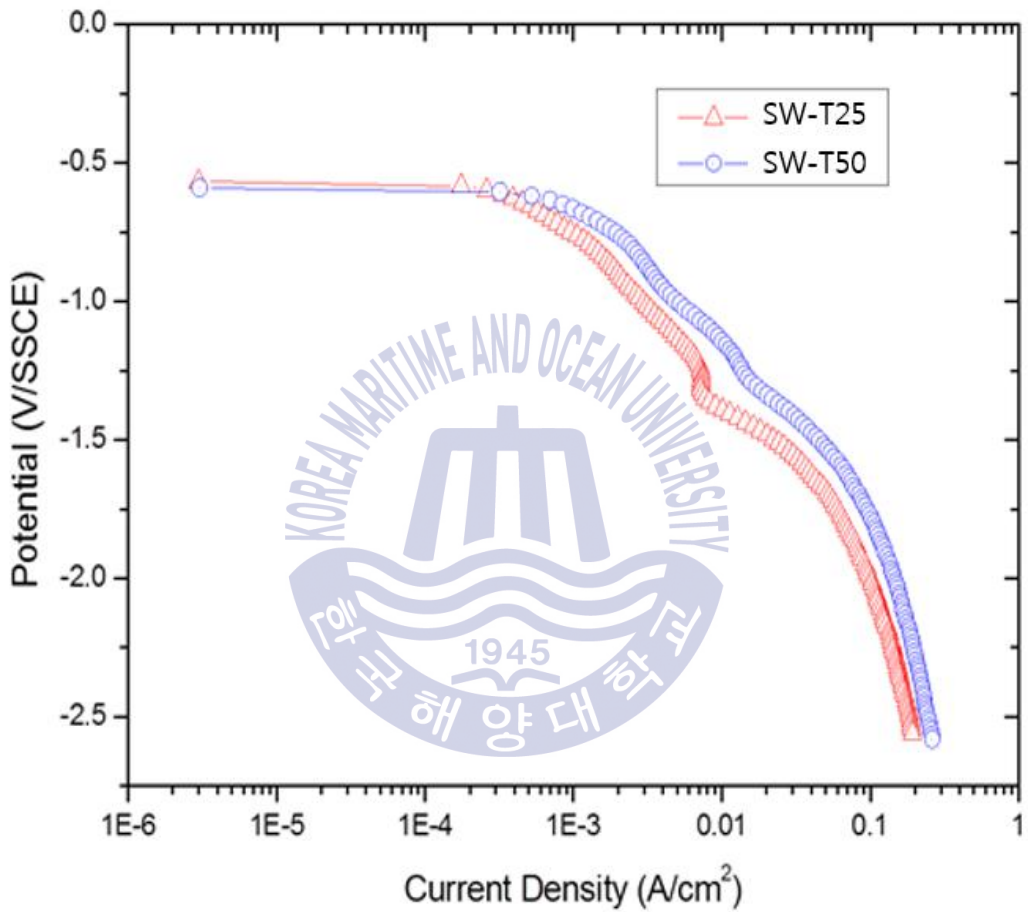


Fig. 4.5 Variation of cathodic polarization by changed temperature in sea water

### 4.1.3 정전류 분극 실험

Fig. 4.6 은 해수환경에서 설정전류량을 다양하게 변화시켰을 때 방식전위의 변화를 측정한 정전류분극실험의 그래프이다. 정전류 분극실험결과 시간이 경과함에 따라 방식전위가 낮아지는 일반적인 경향이 나타났다. 특히 방식전류밀도가 낮은 1 mA 조건에서는 방식전류 공급 후 서서히 전위가 감소하다 약 300 초 이후에 약 -1.2 volt로 전위가 안정화 되었고, 설정 전류량이 증가할수록 방식전위가 안정화되는 시간이 빠르게 단축되는 특성을 확인할 수 있었다. 2 mA 에서는 약 100 초, 5 mA 이상에서는 급속히 전위가 안정화되었다. 그러나 방식전위가 과도하게 낮게 설정된 경우에는 수소발생(Hydrogen evolution)에 의한 수소 취화 문제가 발생할 우려가 있기 때문에 유의하여야 한다.

Fig. 4.7 은 유속이 없는 해수(SW-NF) 환경과 유속이 있는 해수(SW-F50) 환경에서 0.5 mA로 정전류 분극실험을 약 300 초간 진행하였을 때의 그래프이다. 정전류 분극실험결과 시간이 경과함에 따라 방식전위가 낮아지는 일반적인 경향이 나타났다. 특히 유속이 없는 환경(SW-0.5mA)에서 보다 유속이 빠른 환경(SW-F-0.5mA) 에서 유속에 의한 영향으로 방식 전위값이 약간 높게 나타난 것을 확인하였다.

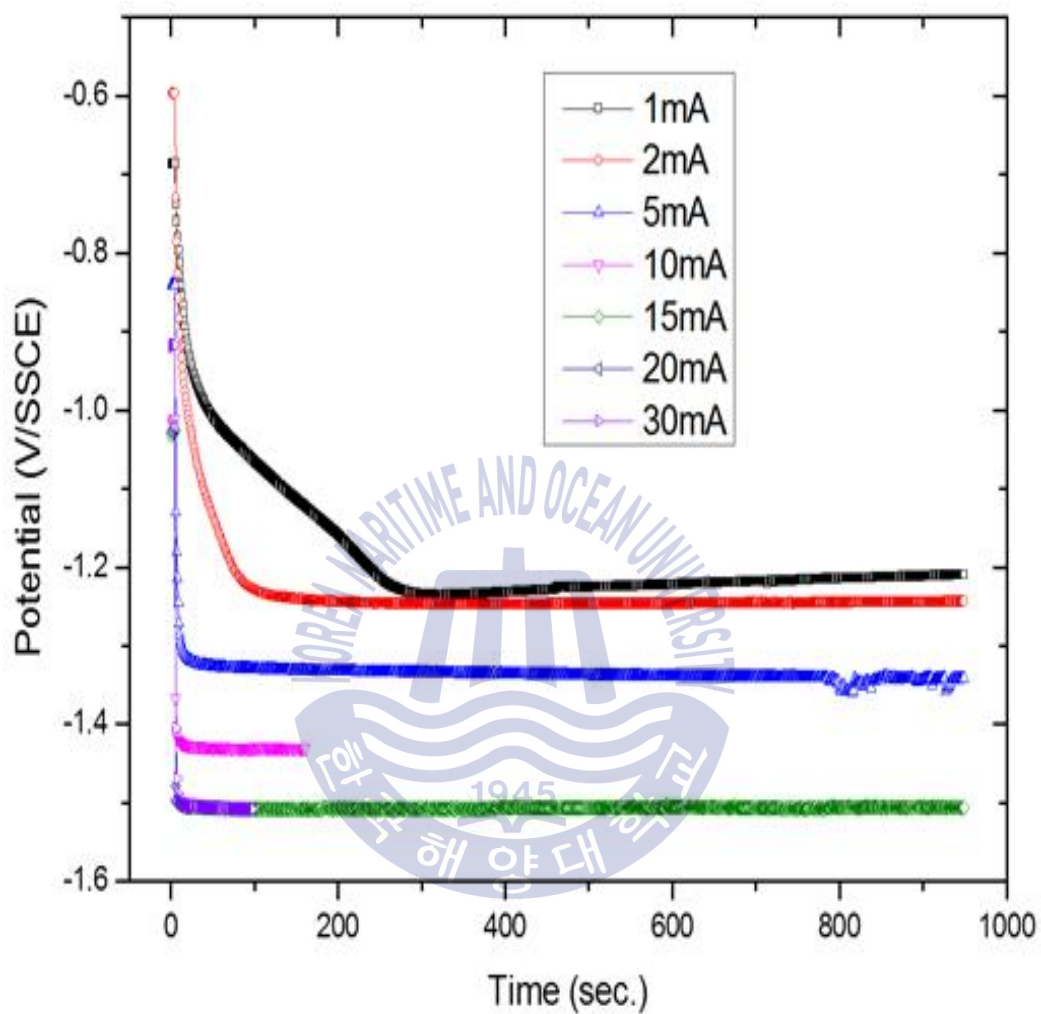


Fig. 4.6 Variation of galvanostatic polarization by changed current in sea water

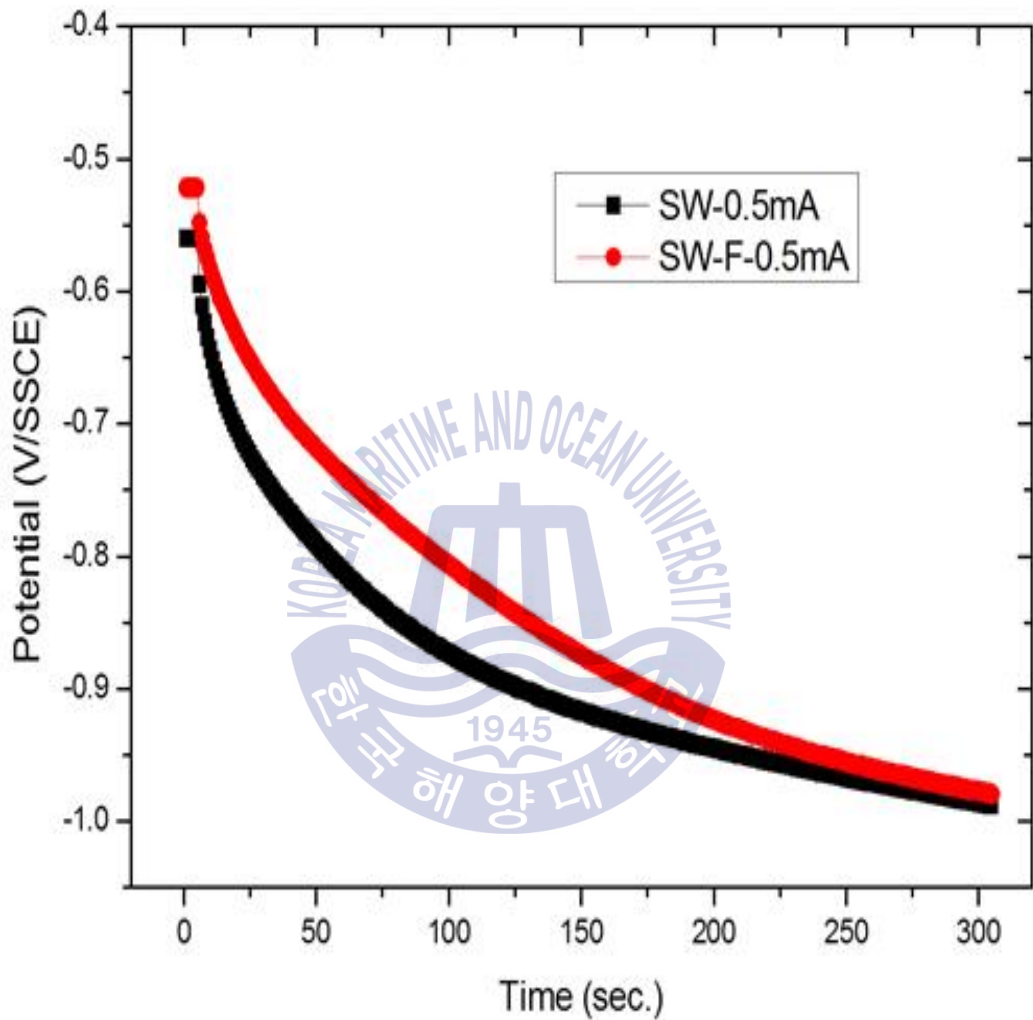


Fig. 4.7 Variation of Galvanostatic polarization by changed flow velocity in sea water

#### 4.1.4 정전위 분극 실험

Fig. 4.8은 청수(FW-NF)와 해수(SW-NF) 환경에서 정전위 분극 실험을 약 300초간 진행하였을 때의 그래프이다. 정전위 분극실험결과 실험초기에는 방식전류가 높게 흐르다가, 시간이 경과함에 따라 서서히 전류밀도가 감소하는 일반적인 경향이 나타났다. 두 조건을 비교한 결과 청수환경에서보다 해수환경에서 전류밀도값이 실험 기간동안 균일한 값으로 높게 나타나는 것을 볼 수 있다.

Fig. 4.9는 유속이 없는 해수(SW-NF) 환경과 유속이 있는 해수(SW-F50) 환경, 그리고 50℃의 해수 환경(SW-T50)에서 정전위 분극 실험을 약 300 초간 진행하였을 때의 그래프이다. 정전위 분극실험결과 실험초기에는 방식전류가 높게 흐르고, 시간이 경과함에 따라 서서히 전류밀도가 감소하는 일반적인 경향이 나타났다. 특히 유속이 없는 환경(SW-NF)에서 보다 유속이 빠른 환경(SW-F50)의 시험편에서 방식전류값이 상당히 높게 나타난 것을 볼 수 있었다. 한편, 50℃의 온도 환경조건(SW-T50)에서 시험편의 방식전류값도 매우 높게 나타났다. 실험 초기 50 초까지는 유속이 빠른 조건(SW-F50) 시험편보다 50℃ 온도조건(SW-t50)에서 높은 방식전류가 공급되었고, 50초 이후에서는 반대로 SW-F50 시험편의 방식전류값이 높아지는 것을 볼 수 있다. 그러나 두 조건 모두 SW-NF 시험편보다 높은 전류값을 나타내었다.

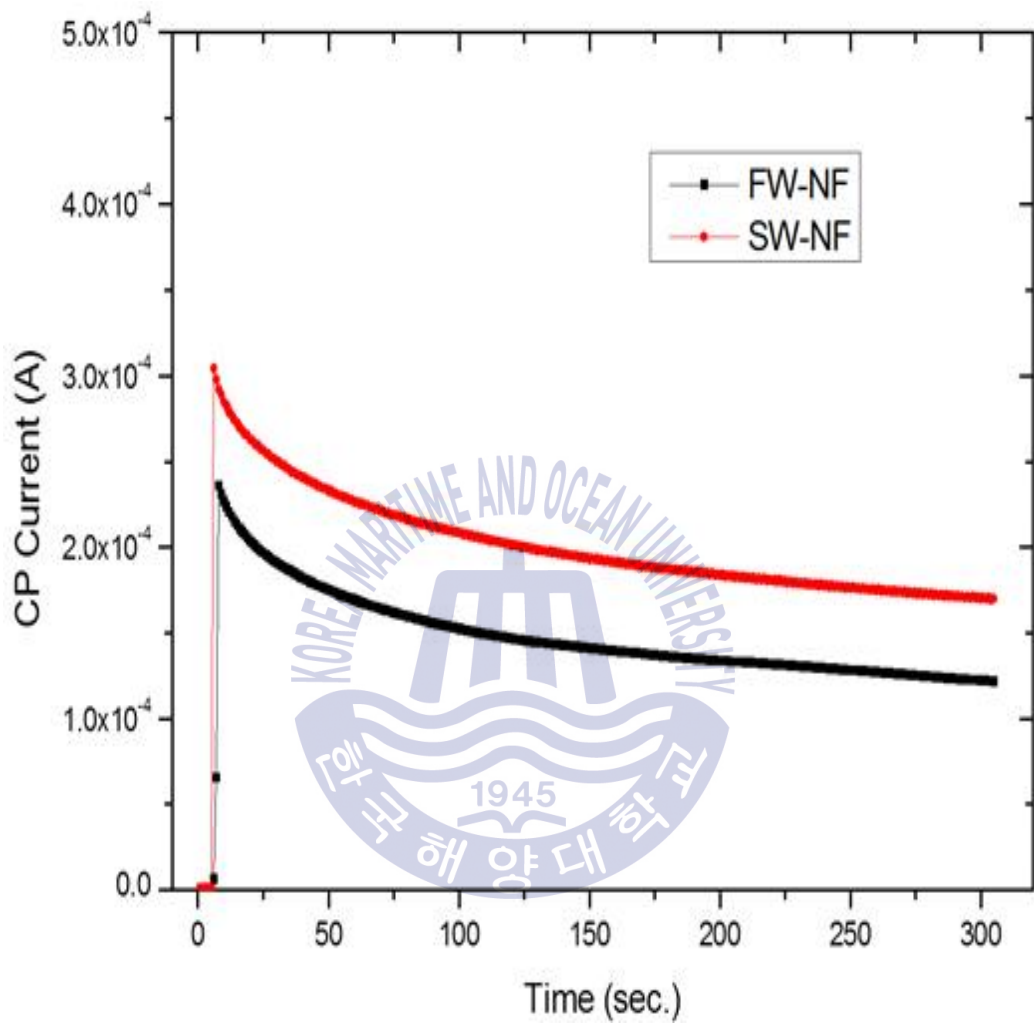


Fig. 4.8 Variation of potentiostatic polarization by different liquid



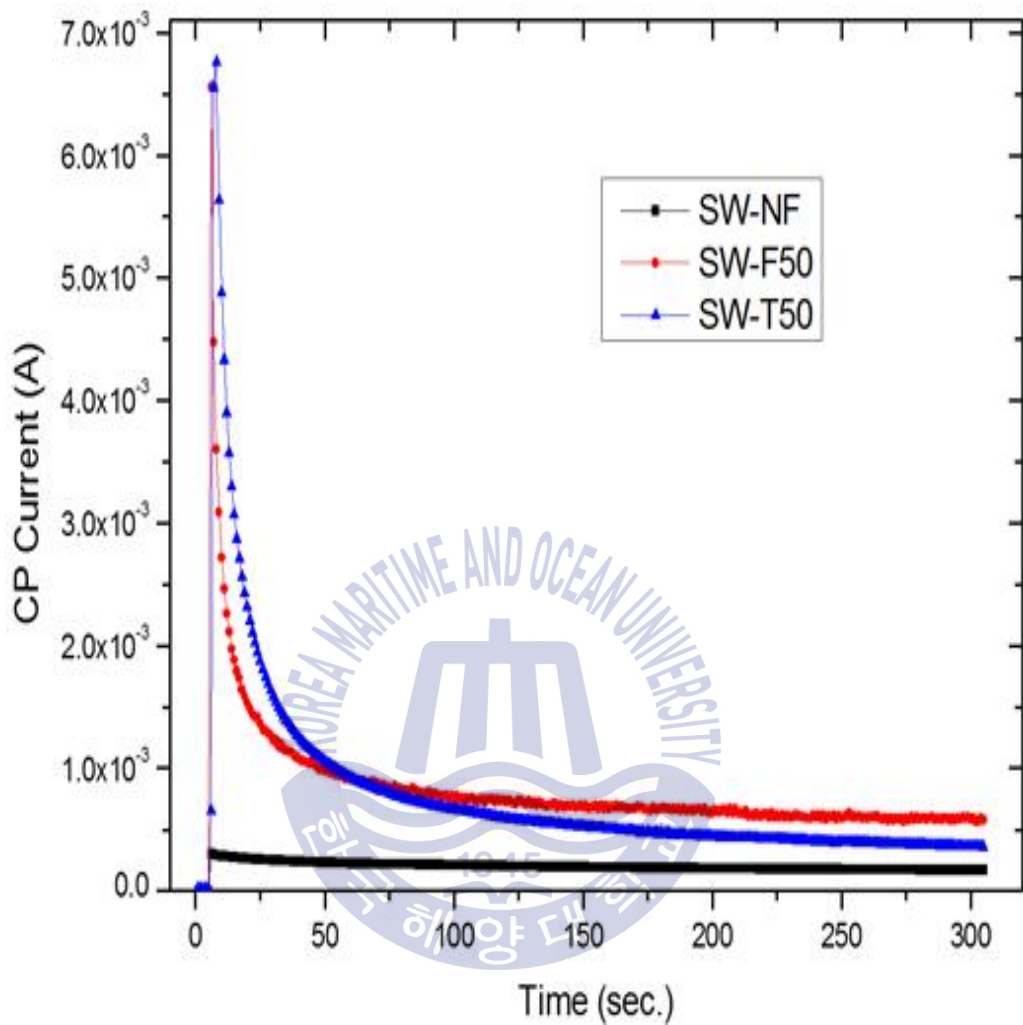


Fig. 4.9 Variation of potentiostatic polarization by different flow velocity and temperature in seawater

## 4.2 음극 방식 실험 결과

### 4.2.1 Rod-Type 양극의 방식 전류 실험 결과

Fig. 4.10은 1~10번 시험편을 철로 하고, 1번 시험편 앞쪽에 Rod-type 양극 1개를 설치하여 방식전류를 공급하면서, 설정 방식전위를  $-600\text{ mV}$  에서부터 전원장치의 공급 한계치인  $-1060\text{ mV}$  까지 조절하였을 때의 그래프이다. 이를 통해 설정 방식전위에 따라 방식전류의 도달거리를 측정할 수 있었다. 설정 방식전위가 낮아질수록 방식전류의 도달거리가 증가하는 것이 확인되었고  $-900\text{ mV}$  이하에서 방식전류의 도달거리가 가장 멀리 공급되었다. 그러나 설정 방식전위를 더욱 낮게 조절하더라도 시험편에 공급되는 방식전류량은 증가되었으나 방식전류의 도달거리는 5번 시험편으로 제한되는 것이 확인되었다.

Fig. 4. 11의 갈바닉 부식은 기존 철 시험편을 Copper alloy(2번 시험편)와 STS 304(4번 시험편)로 바꾸어 이중금속을 설치하였을 때, 2번과 4번 시험편 쪽으로 부식전류가 공급되는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 이중금속에 의한 갈바닉 전류가 발생할 경우에는 이중금속 주변의 스틸 3번, 5번 시험편에서 갈바닉 부식이 발생하기 때문에 부식이 촉진되는 문제가 발생한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 Rod-type 양극을 설치한 후  $-900\text{ mV}$ 의 설정전위로 방식함으로써 갈바닉 부식을 막을 수 있고 5번 시험편까지 방식전류가 도달한 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4.12는 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10번 시험편을 철, 2번 시험편은 Copper alloy, 4번 시험편은 STS304로 한 후 1번 시험편 앞쪽에 Rod-type 양극 1개를 설치하여 방식전류를 공급하면서, 설정 방식전위를  $-600\text{ mV}$  에서부터 전원장치의 공급 한계치인  $-1060\text{ mV}$  까지 조절하였을 때의 그래프이다. 이를 통하여 설정 방식전위가 낮아질수록 방식전류의 도달거리가 증가하는 것이 확인되었다. 그러나 설정 방식전위를 더욱 낮게 조절하더라도 시험편에 공급되는 방식전류량은 증가되었으나 방식전류의 도달거리는 5번 시험편으로 제한되는 것이 확인되었다. 2번 시험편(Copper alloy)과 4번 시험편(STS304)은 이중금속에 의한 전위차로 인하여 상대적으로 스틸 시험편들에 비하여 방식전류가 적게 공급되

는 것을 볼 수 있다. 전체적으로 균일한 방식을 위해서는 그래프에서 보듯이 설정전위를 적어도  $-800\text{ mV}$  이하로 유지하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

갈바닉 부식 조건에서 1개의 Rod-type 양극을 사용하면 공급되는 방식전류의 도달거리가 제한되기 때문에, **Fig. 4.13**은 1번 시험편 앞에 설치된 Rod-type 양극을 이용하여 시험편 5번까지 방식전류를 공급하였고, 6번 시험편 앞쪽에 Rod-type 양극을 추가로 설치하여 나머지 10번까지 방식전류를 동시에 공급하였을 때의 그래프 이다. 이 때, 미방식 구간이 없어지고 전체적으로 균일하게 방식전류가 공급되는 것을 볼 수 있다. 2번 시험편(Copper alloy)과 4번 시험편(STS 304)은 이종금속에 의한 전위차로 인하여 상대적으로 스틸 시험편들에 비하여 방식전류가 적게 공급되는 것을 볼 수 있다. 전체적으로 균일한 방식을 위해서는 **Fig. 4.13**에서 확인 할 수 있듯이, 설정전위를 적어도  $-900\text{ mV/SSCE}$  이하로 유지하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.



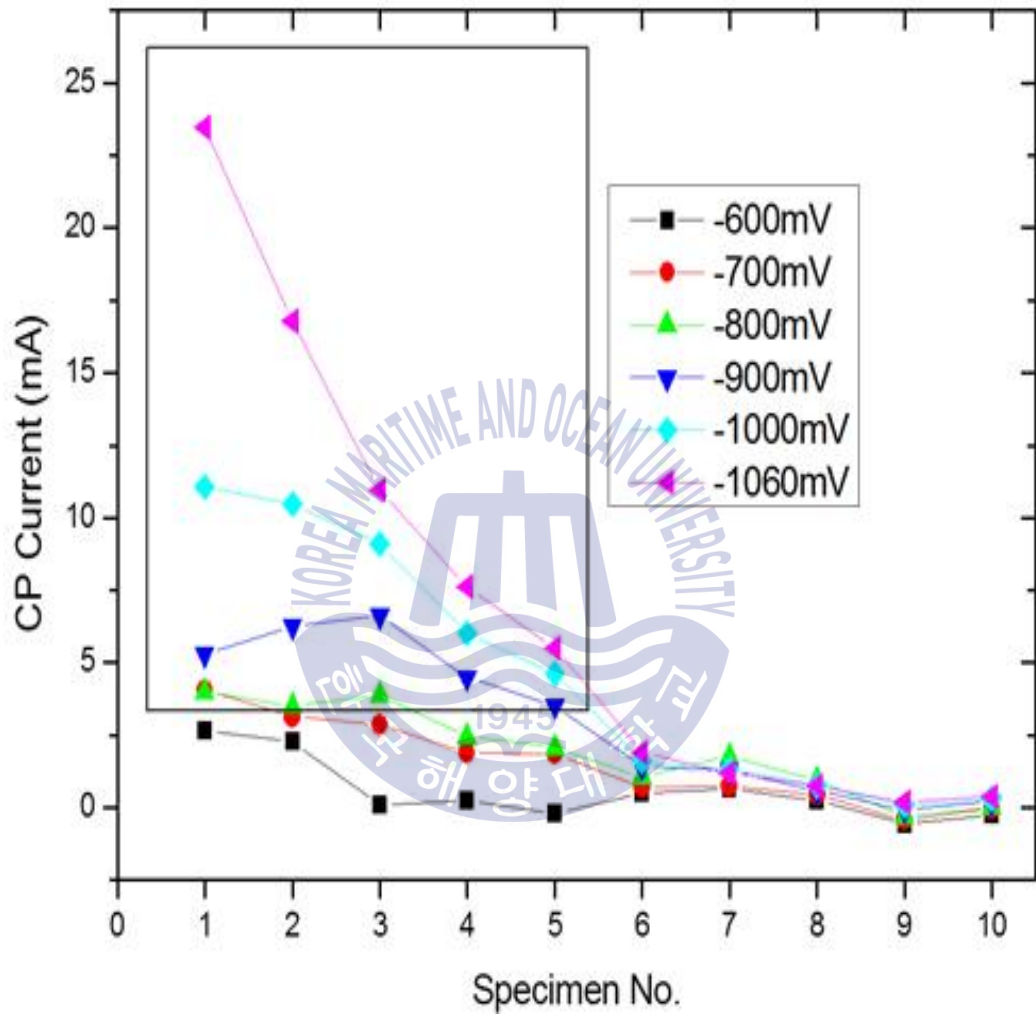


Fig. 4.10 Variation of current flow with Rod-type anode by potential difference in sea water

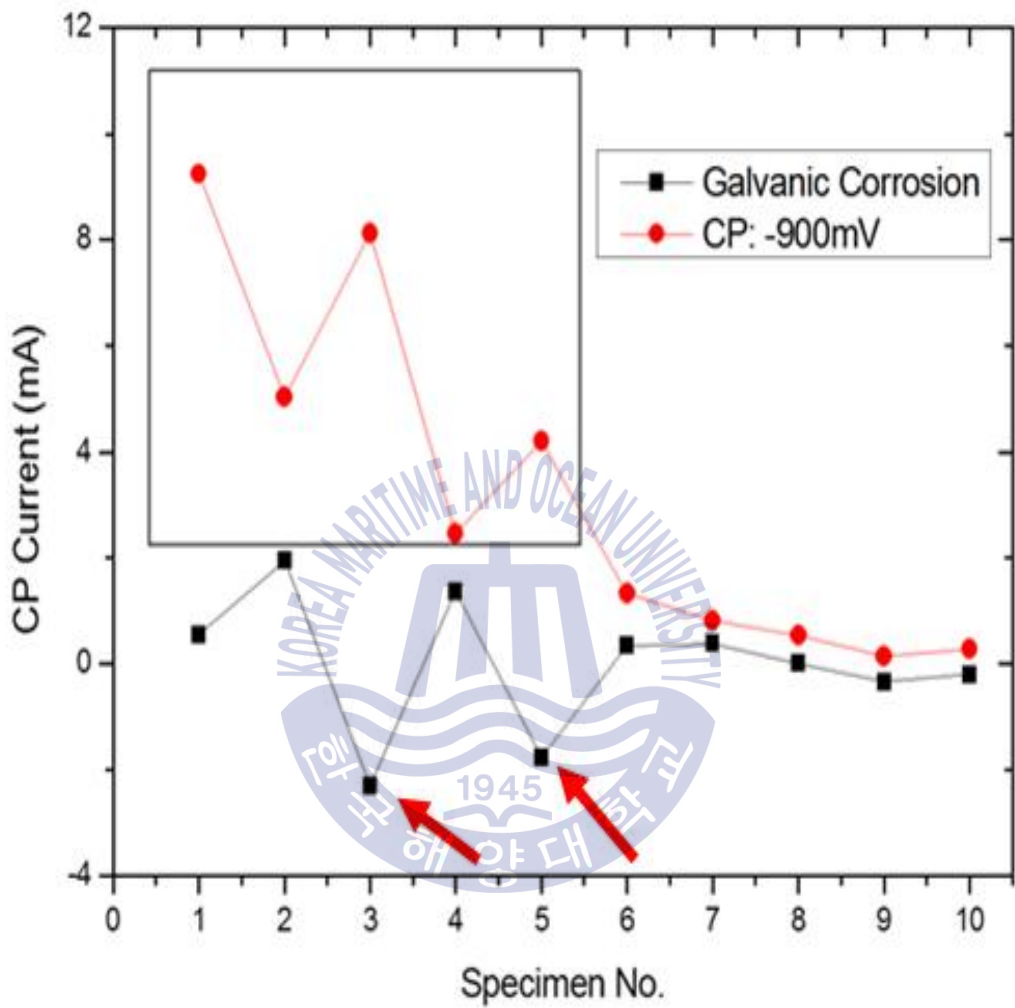


Fig. 4.11 Galvanic corrosion and cathodic protection with Rod-type anode in sea water

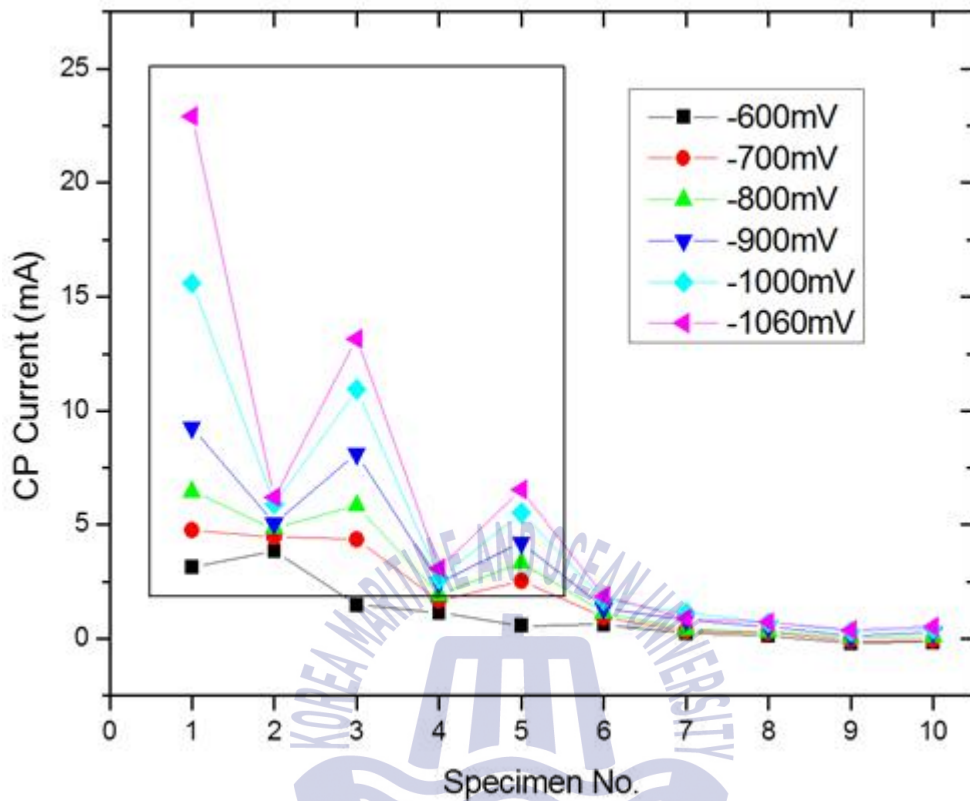


Fig. 4.12 Variation of cathodic protection current with Rod-type anode at galvanic corrosion environment in sea water

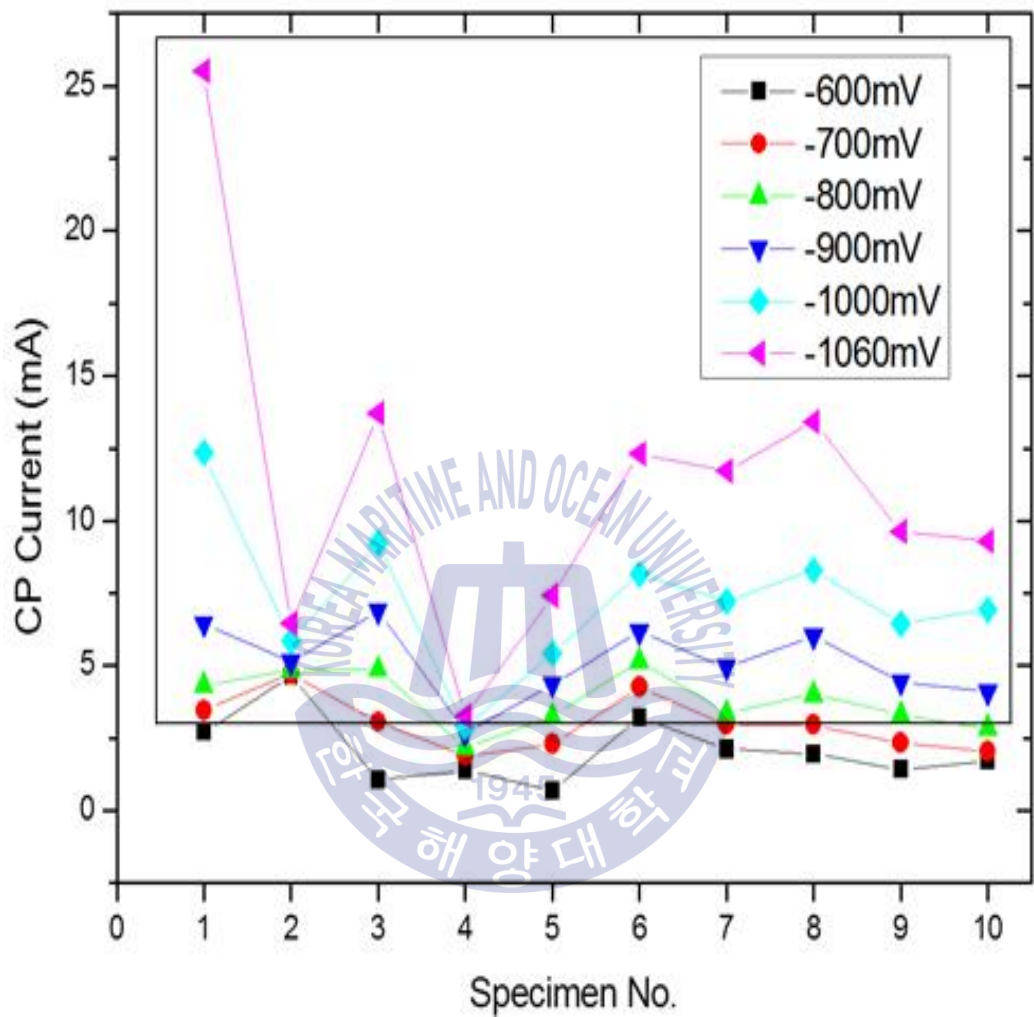


Fig. 4.13 Variation of cathodic protection current with Double Rod-Type anode at galvanic corrosion environment in sea water

#### 4.2.2 Ribbon-Type 양극의 방식 전류 실험 결과

Fig. 4.14는 1~10번 시험편을 철로 하고, 1번 시험편 앞쪽에 Ribbon-type 양극을 설치하고 설정전위를 조절하며 각 시험편의 방식전류량을 측정하였을 때의 그래프이다. Ribbon-type 양극의 끝이 시험편 5번 아랫부분까지 도달 하도록 하였다. 설정전위가 낮아질수록 시험편에 공급되는 방식전류량이 증가되는 것을 볼 수 있으며, 설정전위가  $-600$  mV인 경우에는 2번 시험편까지만 방식전류가 도달되었다. 리본양극이 설치된 부근의 시험편 5번까지만 방식전류가 공급된 것을 볼 수 있다. 전체적으로 균일한 방식을 위해서는 설정전위를 적어도  $-800$  mV 이하로 유지하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

Fig. 4.15는 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10번 시험편을 철, 2번 시험편은 Copper alloy, 4번 시험편은 STS304로 한 후 1번 시험편 앞쪽에 Ribbon-type 양극 1개를 설치하여 방식전류를 공급하면서, 설정 방식전위를  $-600$  mV 에서부터  $-1300$  mV 까지 조절하였을 때의 그래프이다. 2번 시험편(Copper alloy)과 4번 시험편(STS304)은 이종금속에 의한 전위차로 인하여 상대적으로 스틸 시험편들에 비하여 방식전류가 적게 공급되는 것을 볼 수 있다. 전체적으로 균일한 방식을 위해서는 설정전위를 적어도  $-800$  mV 이하로 유지하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.



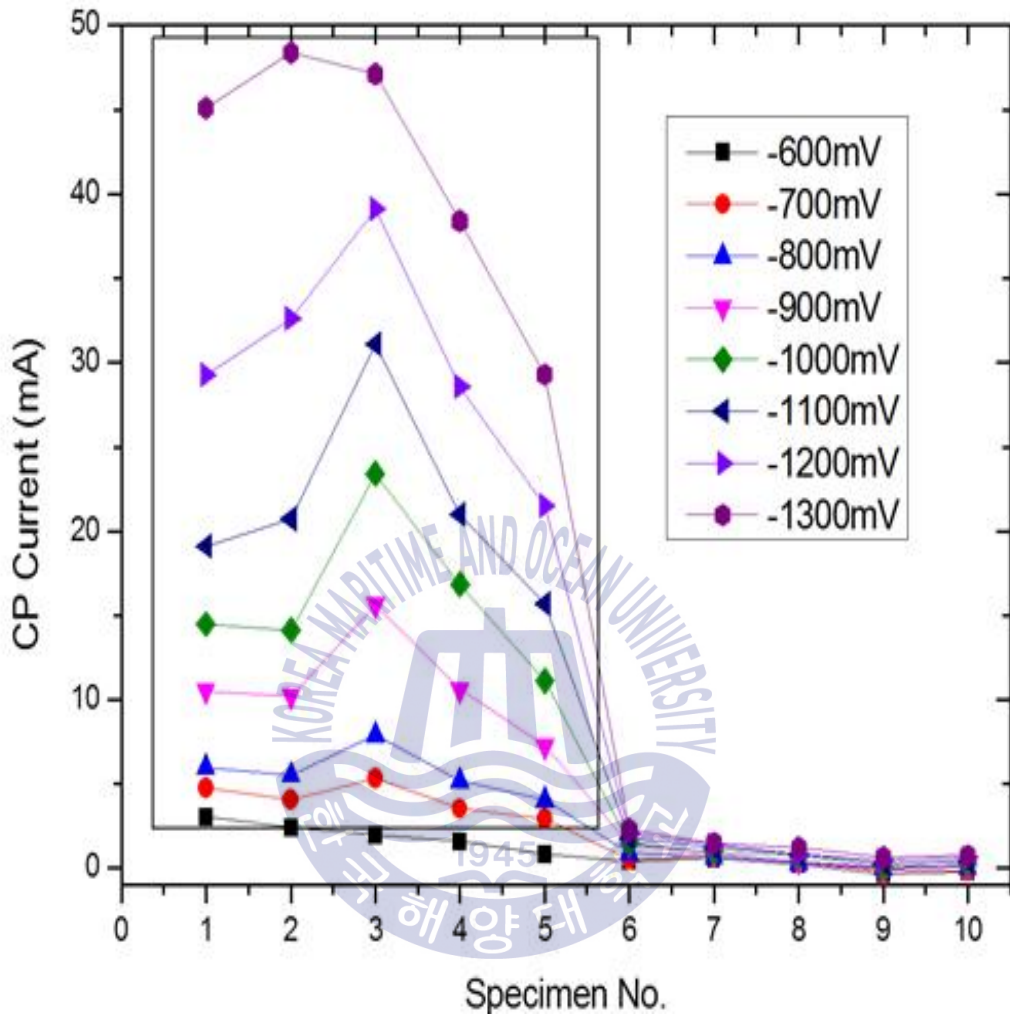
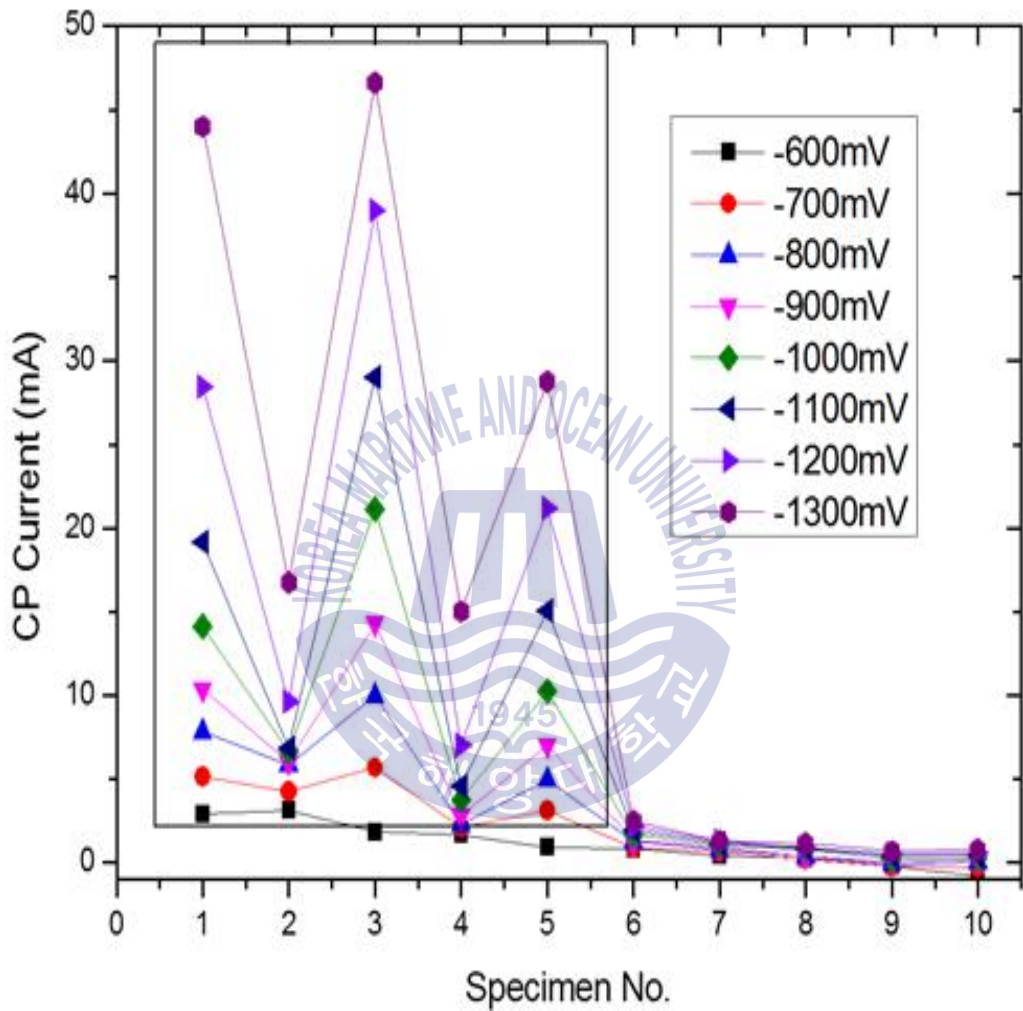


Fig. 4.14 Variation of current flow with Ribbon-type anode at potential difference in sea water



4.15 Variation of current flow with Ribbon-type anode at galvanic corrosion environment in sea water

### 4.2.3 Ribbon-Type 양극과 Rod-Type 양극의 결합 시 방식전류 실험 결과 (Galvanic 부식 환경)

Fig. 4.16은 시험편 1 ~ 5번까지는 Ribbon-type에 의해 방식전류를 공급하고 나머지 6 ~ 10번까지는 Rod-type 양극으로 방식전류를 동시에 공급하였을 때의 그래프이다. Rod-type 양극의 저항으로 인하여 대부분의 방식전류가 Ribbon-type 양극으로 집중되는 현상이 발생하였기 때문에 리본양극이 설치된 부근의 시험편 5번까지만 방식전류가 공급된 것을 볼 수 있다. 2번 시험편 (Copper alloy)과 4번 시험편(STS304)은 이종금속에 의한 전위차로 인하여 상대적으로 스틸 시험편들에 비하여 방식전류가 적게 공급되는 것을 볼 수 있다. 전체적으로 균일한 방식을 위해서는 그래프에서 보듯이 설정전위를 적어도  $-900$  mV 이하로 유지하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

Fig. 4.17은 시험편 1 ~ 5번까지는 리본양극에 의해 방식전류를 공급하고 나머지 6 ~ 10번까지는 로드 양극으로 방식전류를 동시에 공급하기 할 때, 미방식 구간이 없어지고 전체적으로 균일하게 방식전류가 공급되는 것을 볼 수 있다. 상대적으로 저항이 낮은 리본양극에 방식전류가 집중되는 문제를 해결하기 위해 리본양극에  $500 \Omega$ 의 저항을 설치하였기 때문에 로드양극으로도 방식전류가 균일하게 공급될 수 있었다. 2번 시험편(Copper alloy)과 4번 시험편(STS304)은 이종금속에 의한 전위차로 인하여 상대적으로 스틸 시험편들에 비하여 방식전류가 적게 공급되는 것을 볼 수 있다. 전체적으로 균일한 방식을 위해서는 그래프에서 보듯이 설정전위를 적어도  $-900$  mV 이하로 유지하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

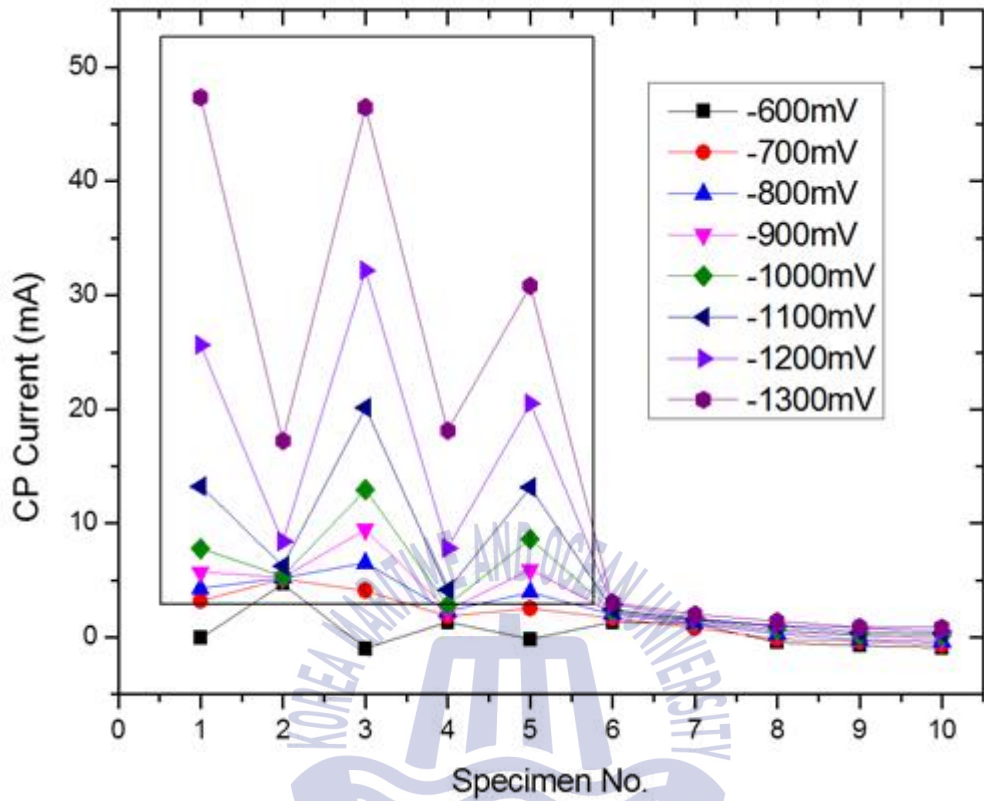


Fig. 4.16 Cathodic protection current with Ribbon-Type and Rod-Type anode at galvanic corrosion environment in sea water

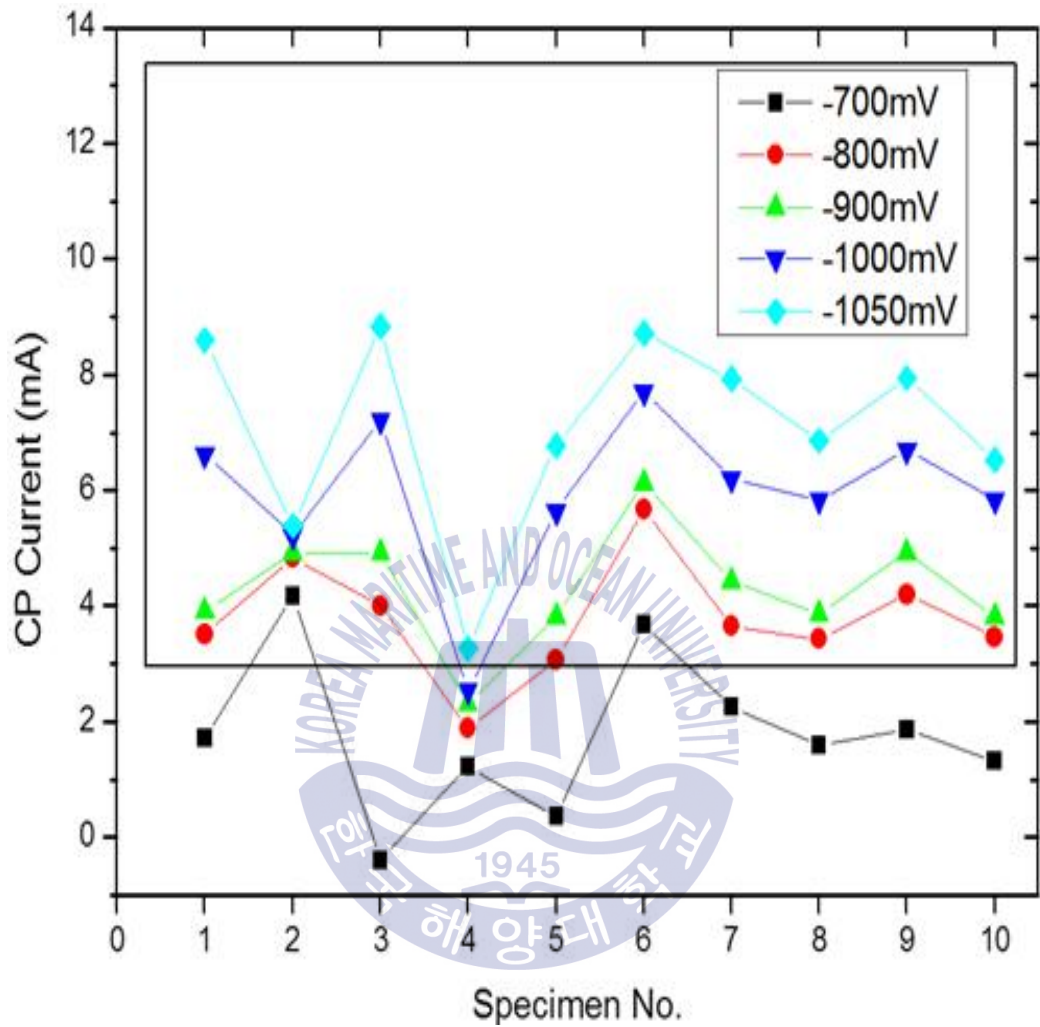


Fig. 4.17 Cathodic protection current with Ribbon-type and Rod-type anode including resistance at galvanic corrosion environment in sea water

## 제 5 장 결 론

1. 양극분극실험결과 청수보다는 해수환경에서 부식전류밀도가 100배이상 높게 증가되었고, 유속이 빠를수록 부식전위가 높아지는 경향을 확인할 수 있었다. 또한 부동태 특성이 나타나지 않아 핏팅과 같은 국부부식이 아닌 균일부식이 진행되는 것으로 판단된다.

2. 음극분극실험결과 청수보다 해수환경에서 부식전위가 약 100 mV 낮았으며, 음극전류밀도가 100배이상 높게 측정되었다. 또한 유속이 빠를수록 전류밀도가 약 3배 이상 높게 측정되었다. 용존산소에 의한 한계확산전류밀도에 해당하는 최적 방식전위구간은 -1200 ~ -1400 mV로 측정되었다.

3. 정전류음극분극실험결과 공급전류량이 증가할수록 방식전위가 낮아지는 경향을 확인하였고, 최적방식전위구간까지 방식하기 위해서는 약 2~5 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도가 필요한 것을 확인하였다. 또한 유속이 증가 할 경우 방식전위가 높아지는 것을 확인할수 있었다. 또한, 정전위음극분극실험결과 염도 및 유속이 증가할수록, 노출환경의 온도가 높아질수록 방식전류가 증가하였다.

4. Rod-type 양극에 의해 방식한 결과 방식전류가 증가할수록 방식전류의 도달거리가 증가하고, 방식전위가 낮아지는 경향을 확인할 수 있었다. 그러나 방식전류는 최대 5번 시험편(약 60cm)까지로 제한되었다. 미방식되었던 6~10번 시험편의 경우에는 Rod-type 양극의 추가적인 설치를 통해서 방식이 가능하게 되었다. Ribbon-type 양극의 경우에도 양극이 설치된 구간까지만 방식 전류가 도달되는 것을 확인 할 수 있었다.

5. 동(Copper alloy) 및 스테인리스 스틸(STS304) 등 이종금속이 연결된 경우에는 갈바닉전류가 발생하여 활성금속에서 부식이 촉진되는 갈바닉부식이 발생하였다. 그러나  $-900\text{mV/SSCE}$  이하로 방식함으로써 갈바닉부식 문제를 해결할 수 있었다.

6. Rod-type 양극과 Ribbon-type 양극을 혼합하여 설치하는 경우에는 상대적으로 저항이 낮은 Ribbon-type 양극에 방식전류가 집중되는 현상이 발생하였다. 이를 해결하기 위해서 Ribbon-type 양극에 적절한 용량의 저항을 설치함으로써 방식전류가 편중되지 않고 균일하게 공급될 수 있었다.

7. 해수 배관을 방식하기 위해서는 정전류 방식보다는 정전위 방식 방법이 적합하며, 방식전위를  $-1200\text{mV/SSCE}$  이하로 조절하는 것이 방식에 효과적이다.

8. 해수 배관 내면을 방식하는 경우에는 배관의 직경, 형상, 유속 등에 따라 방식 조건이 달라지기 때문에, 각 환경에 따라 최적의 방식 조건을 위한 추가 실험이 필요하다고 사료된다.

## 참고문헌

1. 구대서, 정용무, 정현규, 2006. 원전배관 손상사례 분석 및 유도초음파검사 적용방안, 한국원자력연구소, pp.36-43
2. 김영식, 2012. 국내외 부식방식 표준화 동향, KATS 기술보고서, pp.2-4
3. Sung-Yul Lee et al., 2013. *Electrochemical Evaluation of Corrosion Property of Welded Zone of Seawater Pipe by DC Shielded Metal Arc Welding with Types of Electrodes*, Journal of Ocean Engineering and Technology 27 no. 3 (2013): pp.79-84.
4. 윤희중, 2006. 선박의 해수배관용 철강-현무암 복합재료 파이프에 관한 연구, 석사학위논문, 부산:한국해양대학교.
5. 안명호, 성희준, 백광기, 1996. 해수 펌프 및 배관류 금속 소재의 갈바닉 부식 사례 연구, 한국표면공학회, pp34-35
6. 임채선, 백광기, 이호일, 안명호, 2000. 해수용 배관의 갈바닉 부식 제어 방법, 대한민국특허청.
7. 정재현, 김윤해, 문경만, 이명훈, 김진경, 2013. 교류 피복아크 용접에 의한 해수 배관 영접부위의 부식 특성 평가, 한국마린엔지니어링학회지 제37권 제8호, pp.877-885
8. G. Okamoto, 1973. Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function, Corros. Sci., Vol.13, pp.471-479.
9. F. Mansfeld, R. Tsai, H. Shih, B. Little, R. Ray, and P. Wagner, 1992. An electrochemical and surface analytical study of stainless steels and titanium exposed to natural seawater, Corros. Sci., Vol. 33 pp.445-456.
10. F. Mansfeld, G. Liu, H. Xiao, C. H. Tsai, and B.J. Little, 1994. The corrosion behavior of copper alloys, stainless steels and titanium in seawater, Corros. Sci., Vol.36, pp.2063-2095.



11. H. Ezuber, A. El-Houd, and F. El-Shawesh, 2008. A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater, Mater. Des., Vol.29 801-805.
12. Zaki Ahmed, 2000. Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, IChemE, pp 2-3.
13. 한국건설방식기술연구소, 1995. 부식과 방식기술 기초과정 (I), p.2
14. 李鶴烈, 2004. 金屬腐蝕工學, 淵鏡文化社, pp. 3-61, pp. 90-95, pp.156-157, pp.163-169
15. 한정섭, 1998. 알기쉬운 부식 및 방식공학, 반도출판사, pp59-61
16. Denny A. Jones, 1996. Principles and Prevention of Corrosion, Prentice Hall, Inc., pp 19~132.
17. 백운기, 박수문, 2001. 전기화학; 계면과 전극과정의 과학 · 기술, 청문각, pp.12-19
18. 한국지리정보연구회, 2006. 자연지리학사전, 한울아카데미
19. 김기준, 문경만, 이명훈, 1997. 해수 중 강구조물의 부식특성연구, 한국해양대학 해사산업 연구소, p.3
20. 문경만, 1999. 실용전기화학, 효성출판사, p. 65 ~ 76
21. Evert D.D.During, 1997. "Corrosion Atlas" ; Elsevier,
22. 系井康彦 外2, 1988. 日本軽金属学会, Vol. 38[2], pp. 114
23. 高橋務 , 1983. 日本防食技術, Vol. 32, p. 424 ~ 425
24. 馬飼野信一, 1983. 日本防食技術, Vol. 32, pp. 712 ~ 717
25. "電気化学便覧", 1985. 日本電気化学協会(丸善(株))
26. M.G.Fontana, 1987. "Corrosion Engineering", 3rd ed., McGraw-Hill, p41-50, p487-492